

DAS TETRAEDER IN DER CHEMIE –
DER VERSUCH DER DARSTELLUNG VON
TETRALITHIUMTETRAHEDRAN

von

Gerhard Rauscher
aus Breitenbrunn

1979
—

1979 178

DAS TETRAEDER IN DER CHEMIE – DER VERSUCH DER DARSTELLUNG VON TETRALITHIUMTETRAHEDRAN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Gerhard Rauscher
aus Breitenbrunn

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 23. 5. 1979

Vorsitzender der

Promotionskommission:	Professor Dr. E. Schweizer
Erstberichterstatter:	Professor Dr. P.v.R. Schleyer
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. D. Breitingen

Meinen Kollegen P. Grubmüller und Dr. T. Clark
möchte ich für Ihre Hilfsbereitschaft danken.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
vom Januar 1976 bis September 1978 im
Institut für Organische Chemie I der
Universität Erlangen - Nürnberg



- Renate -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.1.1 Übersicht über Tetrahedrandarstellungsversuche	3
1.1.2 Beispiele tetraedrisch gebauter anorganischer Verbindungen	21
1.2 Thema	33
1.2.1 Darstellung des Tetrahedranproblems	33
1.2.2 Darstellung der Syntheseidee	34
1.2.3 MO-Betrachtung des Tetrahedrans	36
1.2.3.1 Tetrahedran-Valenzorbitalschema	36
1.2.3.2 Orbitalbilder des Tetrahedrans	38
1.2.4 Berechnungen am C_4H_4 , dem Tetrahedran	40
1.2.4.1 Geometrische Definition der Spannung	40
1.2.4.2 Thermochemische Definition der Spannung	41
1.2.4.3 Zusammenfassung der Berechnungen	42
1.2.5 Qualitative Betrachtung der Spannung im Tetrahedran	51
1.2.5.1 Zerfallschema des Tetrahedrans	51
1.2.5.2 Vergleich der Moleküle B_4H_4 , C_4H_4 , B_4Cl_4 und C_4X_4 Ein elektronischer und ein MO-Vergleich	53
1.2.6 Tetralithiumtetrahedran C_4Li_4	57
1.2.6.1 Theoretische Untersuchungen am Tetralithiumtetrahedran	59
1.2.6.2 Optimierung der C_4Li_4 -Tetralithiumtetrahedranstruktur	65
1.2.6.3 Theoretische Strukturuntersuchungen am Dilithiumacetylen C_2Li_2	73
1.2.7 Bedingungen zur Tetrahedransynthese	77
2. Allgemeiner Teil	79
2.1 Darstellung von Dilithiumacetylen C_2Li_2	79
2.1.1 Darstellung aus Lithiumphenyl und Acetylen	79
2.1.1.1 Phenyllithium	79

2.1.1.2	Bestimmung des Lithiumphenylgehalts der Lösungen	80
2.1.1.3	Darstellung des C_2Li_2	81
2.1.2	C_2Li_2 aus Lithiummetall und Acetylen in flüssigem Ammoniak	82
2.1.2.1	Darstellungsmethode I	82
2.1.2.2	Darstellungsmethode II	83
2.1.3	Lösungsmitteltest	85
2.2	Überprüfung der Reinheit des Dilithiumacetylen	88
2.2.1	Spektren	88
2.2.1.1	1H -NMR	88
2.2.1.2	IR-Spektrum	89
2.2.1.3	Ramanspektrum	90
2.2.1.4	Massenspektrum	91
2.2.1.5	^{13}C -Spektroskopie	94
2.2.2	Analytische Methoden	96
2.2.2.1	Atomabsorptionsspektrum	96
2.2.2.2	Bestimmung des Lithiumgehalts durch Titration	97
2.2.2.3	Acetylenbestimmung	99
2.2.2.4	Analyse	100
2.2.3	Zusammenfassung	102
2.3	Bestrahlung des Dilithiumacetylen, Photoreaktion zum C_4Li_4	103
2.3.1	UV-Spektrum des C_2Li_2	103
2.3.2	Apparatives	104
2.3.3	Lösungsmittel	106
2.3.4	Reaktionsbedingungen bei der photochemischen Reaktion	107
2.3.5	Bestrahlung des C_2Li_2	108
2.4	C_4Li_4 - Versuch der Strukturaufklärung	111
2.4.1	Spektren	111
2.4.1.1	UV-Spektrum	111
2.4.1.2	1H -NMR-Spektrum	111
2.4.1.3	^{13}C -NMR-Spektrum	112
2.4.1.4	IR-Spektrum	115
2.4.1.5	Ramanspektrum	116

2.4.2	Gruppentheoretische Interpretation der Schwingungsspektren	120
2.4.2.1	Grundlagen	120
2.4.2.2	Beschreibung der Methode zur Bestimmung der erlaubten, aktiven Schwingungen für die T_d -Symmetrie	121
2.4.2.3	Ergebnis und Vergleich mit den vorliegenden Spektren	124
2.4.2.4	Ermittlung der erlaubten Grundschrwingungen für ausgewählte Vergleichsmoleküle	124
2.4.2.5	Ergebnis	126
2.4.3	Massenspektroskopischer Nachweis der C_4Li_4 -Einheit	126
2.4.3.1	Das Elektronenstoßionisations-Massenspektrum	126
2.4.3.2	Grundlagen zur FD-Massenspektroskopie	128
2.4.3.3	Ergebnis	130
2.4.3.4	Li-Isotopenverteilung und Intensitätsverhältnis der FD-Signale	131
2.4.4	Versuch einer Strukturklärung durch eine Röntgenstrukturanalyse	132
2.4.4.1	Debye-Scherrer-Aufnahme vom C_4Li_4	133
2.4.4.2	Kristallisationsversuche	134
2.4.4.3	Ergebnis	136
2.5	Chemische Versuche zur Erhärtung der tetraedrischen Struktur des C_4Li_4	137
2.5.1	Hydrolyse des C_4Li_4	137
2.5.2	Darstellungsversuch von Derivaten	139
2.5.2.1	Umsetzung des C_4Li_4 mit wasserfreiem Magnesiumdibromid	139
2.5.2.2	Reaktion von C_4Li_4 mit Trimethylchlorsilan	141
2.5.2.3	Reaktion des C_4Li_4 mit t-Butylchlorid	143
2.5.3	Darstellungsversuch von weiteren Verbindungen nach den Synthesepnzipien des C_4Li_4	146
2.5.3.1	Bestrahlung des monosubstituierten Phenylacetyls und des t-Butylacetyls	146
2.5.3.2	Bestrahlung der Lithiumacetylene	147
2.5.3.3	Bestrahlung des symmetrischen Di-t-Butylacetyls	149
2.5.3.4	Bestrahlung des Äthynylmagnesiumbromids und des Äthynyldimagnesiumbromids	150

2.5.4	Ausblick	151
3.	Experimenteller Teil	154
4.	Zusammenfassung	176
5.	Nachtrag	182
6.	Literaturverzeichnis	183

1. Einleitung

1.1 Allgemeines

Das Tetraeder, ein reguläres Polyeder, das wir bereits aus der Antike kennen, wurde von Platon ¹⁾ zusammen mit den Figuren eines Hexaeders, Oktaeders und eines Ikosaeders als Elementarteilchen angenommen, aus denen die Materie aufgebaut ist.

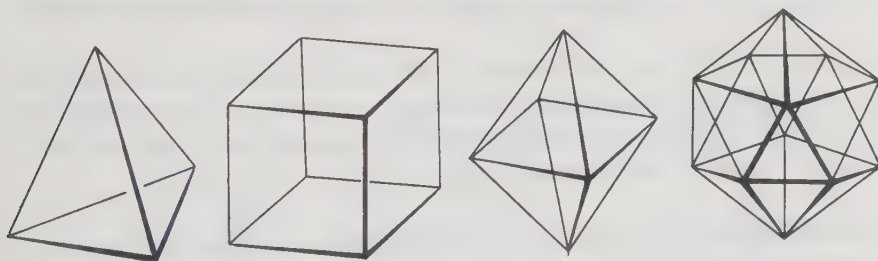
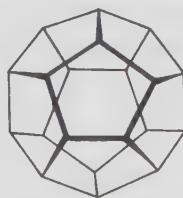


Abb.1: Platonische Körper

Neben dem Dodekaeder, einem Körper mit der höchsten bekannten Punktsymmetrie (J_h), ist das Tetraeder ein Polyeder von ebenfalls hoher Symmetrie (T_d).



T_d (1)



J_h (2)

Für den Chemiker waren diese regulären Polyeder schon immer ein reizvolles Syntheseproblem, doch konnten weder das Tetraeder in der Form des Tricyclo-(1.1.0.^{2,4})butans, dem Tetrahedran, noch das Dodekaeder bis heute synthetisiert werden.

Die vielen experimentellen Mißerfolge und die theoretischen Vorausberechnun-

gen waren eher ent- als ermutigend. Trotzdem war und blieb das Tetrahedron eine Verbindung, die immer wieder das Interesse erwecken mußte.

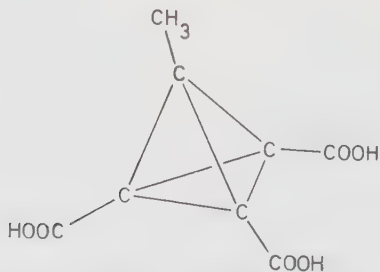
So stellt sein Kohlenstoffgerüst aus dem Blickwinkel des Mathematikers gesehen den einfachsten kubischen Graphen dar ²⁾.

Von Symmetriebetrachtungen her besitzt das Tetrahedron das einfachste Gerüst aller regulären Polyeder mit gleicher Kantenlänge und mit gleichen Entfernungen aller vier Eckpunkte voneinander auf der Oberfläche einer Kugel ³⁾.

Unter der Betrachtung der Spannung findet man im Tetrahedron wohl eines der interessantesten gespannten Ringsysteme, in dem durch das Zusammensetzen von vier Cyclopropanringen eine Spannungsenergie von mehr als 20 kcal/mol pro Gerüstbindung ⁴⁾ hervorgerufen wird.

Und nicht zuletzt sind die seit etwa 60 Jahren angestregten Versuche Grund genug, erneut die Synthese dieser Verbindung zu versuchen.

Die ersten Darstellungsversuche eines Tetrahedrans reichten bereits in die Zeit des Beginns unseres Jahrhunderts zurück. Thrope und Mitarbeiter ^{5, 6)} vermuteten, daß ihnen mit 1-Methyltricyclo[1.1.0.0 ^{2,4}]butan-2,3,4-tricarbonsäure die Darstellung des ersten Tetrahedranderivates gelungen sei.



Diese Tetrahedranverbindung und ihre Darstellung wurde als erste 1913 als Vormitteilung und 1920 in der Literatur genannt, und sie fand als Beispiel für eine Verbindung mit sehr großer Ringspannung sogar Eingang in Lehrbücher.

Die Tatsache, daß noch 1945 von der General Aniline und Film Corp. eine technische Anwendung dieser Verbindung beansprucht und zum Patent ⁷⁾ angemeldet wurde, zeigt, wie lange die Vorstellung, ein Tetrahedranderivat synthetisiert zu haben, lebendig war. Erst 1959 kam die Korrektur durch Larson und Woodward ⁸⁾, die in vielen Versuchen die Experimente nachzuvollziehen suchten, aber keine der beschriebenen Verbindungen beobachten konnten.

Das wiedererwachende Interesse an der Synthese von gesättigten Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $(CH)_n$ ³⁾ hatte zur Folge, daß eine große An-

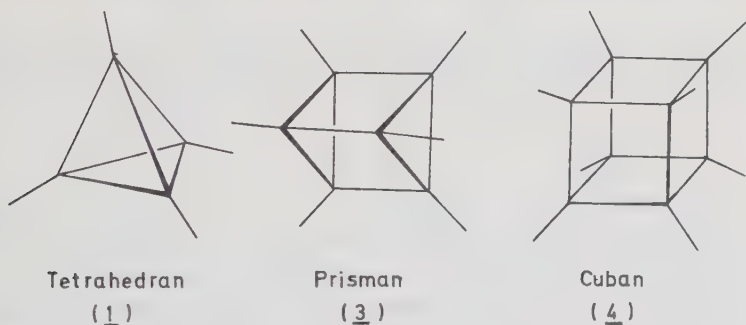
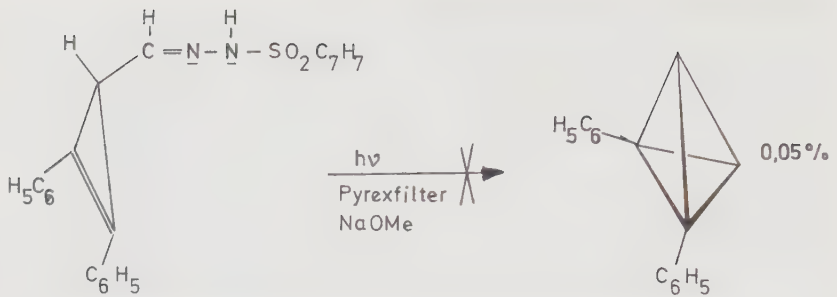


Abb. 2: gesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel $(CH)_n$

zahl von Versuchen verschiedenster Konzeption gemacht wurden, um auch das Tetrahedran, den einfachsten Vertreter aus dieser gesättigten $(CH)_n$ -Reihe, darzustellen.

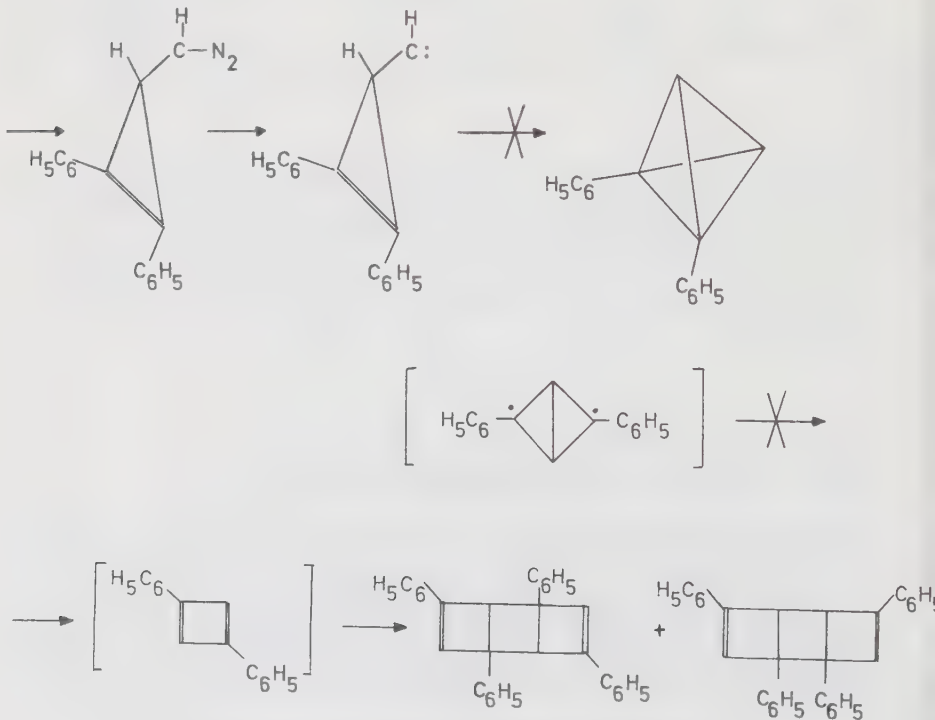
1.1.1 Übersicht über Tetrahedranderstellungsversuche

Masamune und Mitarbeiter ⁹⁾, die sich in mehreren früheren Arbeiten bereits mit gespannten Systemen ^{10, 11)} beschäftigt hatten, veröffentlichten 1965 eine Arbeit über das Tricyclo[1.1.0.0 ^{2,4}]butan-System. Die Erfolge bei der photochemischen Synthese eines Tricyclo[2.1.0.0 ^{2,5}]pentan-Systems ließen sie einen ähnlichen Weg zur Darstellung eines Diphenyltetrahedrans einschlagen.



Reaktionsschema 1: Versuch zur Tetrahedrandarstellung

Das gleiche Reaktionsprodukt versuchte ein anderer Arbeitskreis um E. White 12) aus Diphenylcyclopropenyldiazomethan zu synthetisieren.

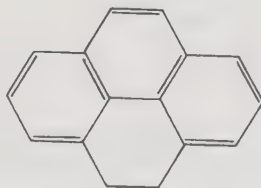


Reaktionsschema 2: Versuch einer Tetrahedrandarstellung

Doch es konnten weder eine Tetrahedranstruktur noch Cyclobutadienderivate bzw. Dimere davon isoliert oder festgestellt werden. Auch der Synthesevorschlag eines Diphenyltetrahedrans von Masamune wurde zurückgenommen ^{12, 13)}, und aufgrund der Ähnlichkeit des erhaltenen UV-Spektrums mit dem des Phenanthrens wurden die beiden nachstehenden, dem Phenanthren ähnliche Strukturen angenommen:



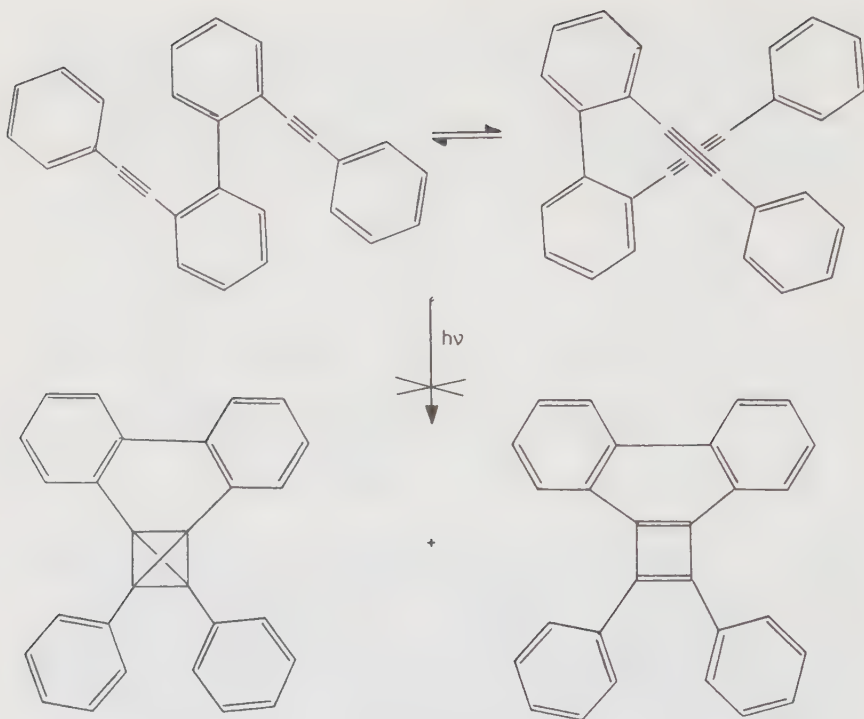
9,10 Äthanophenanthren



4,5 Dihydropyren

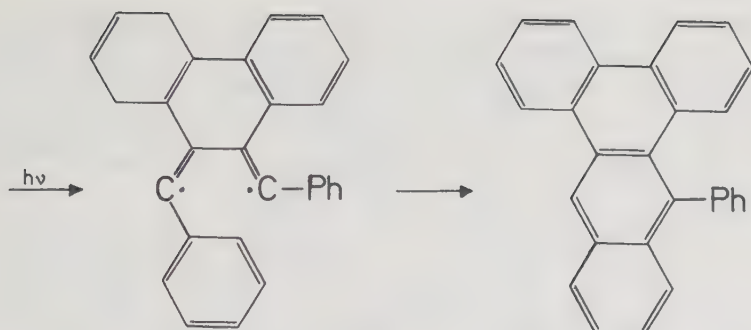
Neben diesen Darstellungsversuchen kristallisierte sich ein anderer Syntheseblock deutlich heraus, dessen Grundidee die photochemische Erzwungung einer transannularen Wechselwirkung war, d. h. einer Cycloaddition von Alkinen, die in makrocyclischen Verbindungen fixiert waren. Die wesentliche Bedingung für diese nach Woodward und Hoffmann ¹⁴⁾ erlaubten $[2+2]$ Cycloaddition war, daß sich zwei acetylenische Bindungen genügend weit annähern konnten. Es wurden eine große Anzahl von Versuchen angestellt, in denen diese Dreifachbindungen nahe genug entweder in paralleler oder in gekreuzter Stellung fixiert waren. Ein allgemeiner Überblick über diese Arbeiten wird von Staab und Mitarbeitern ¹⁵⁾ gegeben.

Die ersten waren Kandil und Dessy ¹⁶⁾, die neben der Arbeitsgruppe Staab ¹⁷⁾ über eine Photocycloaddition acetylenischer Bindungen ein Tetrahedronderivat zu synthetisieren hofften. Durch Bestrahlung oder Erhitzen gelangten sie zu einer dem 2,2-bis-Diphenyläthynyl-diphenyl isomeren Verbindung, für die sie zunächst eine tetraedrische und eine Cyclobutadienstruktur vermuteten.



Reaktionsschema 3: Versuch einer Tetrahedrandarstellung

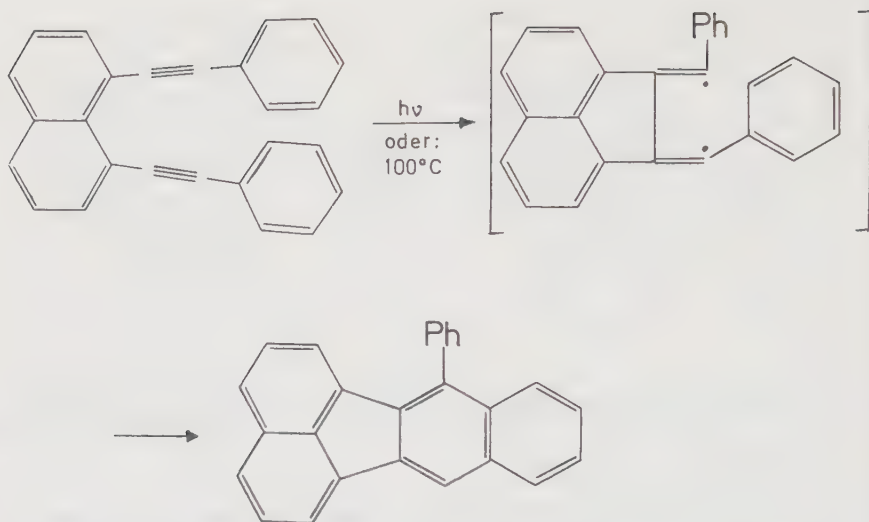
Eine Überprüfung wies dem Reaktionsprodukt keine der beiden Strukturen zu, sondern, wie auch Arbeiten von White und Sieber zeigten ¹⁸⁾, identifizierte sie das Produkt als 9-Phenyl-di-benzanthrazen .



Reaktionsschema 4: Berichtigung zum Versuch einer Tetrahedrandarstellung

Zum gleichen Ergebnis kamen auch Untersuchungen von Staab ¹⁹⁾. Das Ziel weiterer Arbeiten war es, in den folgenden Versuchen geeignete Systeme zu finden und zu synthetisieren, die die Wahrscheinlichkeit für eine Cycloaddition solcher mehr oder weniger fixierten Dreifachbindungen ansteigen ließ.

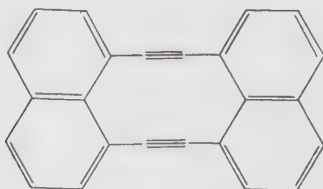
So wurde an analogen Systemen wie dem 1.8-Di-Phenyläthynyl-Naphthalin und anderen Verbindungen ²⁰⁾, in denen die Alkinbindungen starrer und in geringerem Abstand ($\sim 2.4 \text{ \AA}$) gehalten waren, versucht, durch Photolyse oder Thermolyse zu einem Tricyclo [1.1.0.0 ^{2,4}]butanderivat zu gelangen. Aber es konnten keine spektroskopischen Hinweise auf eine solche Verbindung gefunden werden ^{21, 22)}.



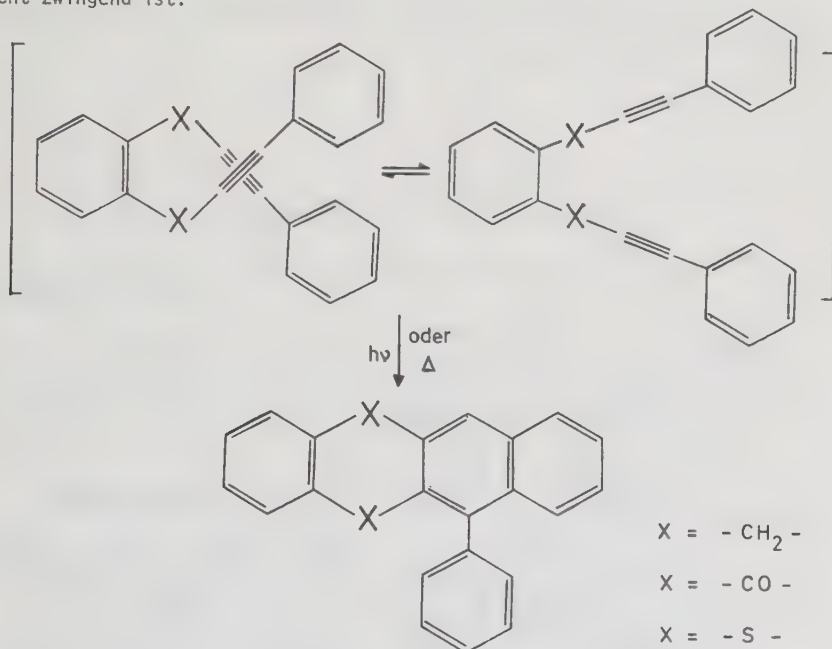
Reaktionsschema 5: Berichtigung des Tetrahedrandarstellungsversuchs

Für das gefundene Reaktionsprodukt wurde der Weg über ein Diradikal angenommen.

Daneben führten die Versuche von E. Müller²³⁾ an ähnlichen Systemen ebenfalls nicht zu der gewünschten Wechselwirkung der Dreifachbindungen. In einer weiteren Arbeit berichtete derselbe Arbeitskreis²⁴⁾, daß stereochemische Betrachtungen und strukturelle Gründe im angeregten Zustand der untersuchten Spezies eine tetraedrische Struktur nicht begünstigen. Versuche mit Verbindungen, in denen die Dreifachbindung in starrer paralle-



ler Stellung gehalten wurde, wie im 7,8,15,16-Dinaphthalin-Cyclodecen-System^{25, 26)}, schlugen ebenso fehl wie Untersuchungen an Verbindungen, für die eine gekreuzte Anordnung der Dreifachbindung zwar möglich, aber nicht zwingend ist.

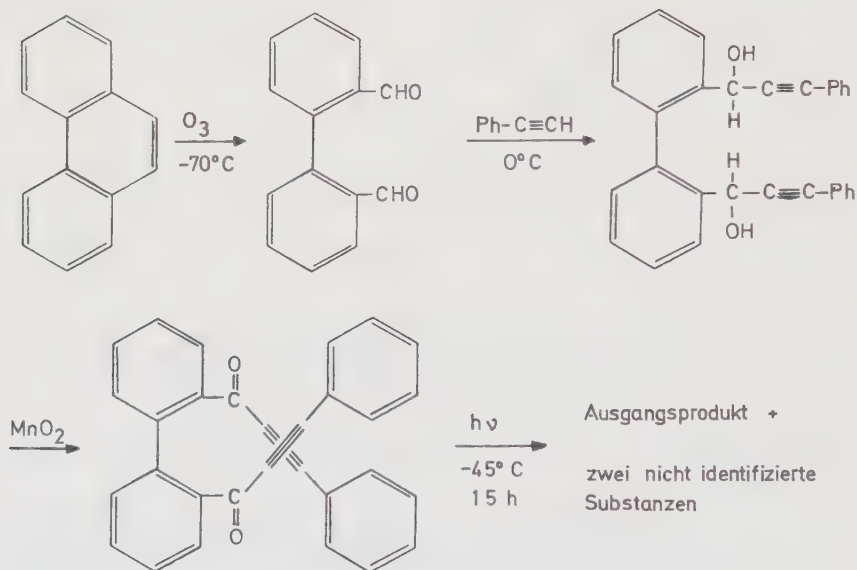


Reaktionsschema 6: Versuch einer Tetrahedrandarstellung und tatsächlich gefundenes Produkt

Durch die Wahl verschiedener Chromophore X hofften Staab und Draeger¹⁷⁾, bessere Ausgangsverbindungen für eine Photoreaktion zum Tetrahedran zu erhalten. Aber sowohl die thermische wie die photochemische Isomerisierung lieferte den Resten X entsprechende 5-Phenylnaphtacenderivate. Die Annahme einer gekreuzten Konfiguration dürfte gegenüber der nicht gekreuzten wesentlich unwahrscheinlicher sein, so daß auch eine konzentrierte [2+2]-Cycloaddition zwischen den Dreifachbindungen als äußerst unwahrscheinlich auszuschließen ist. Mit der Annahme eines Biradikals als Zwischenprodukt

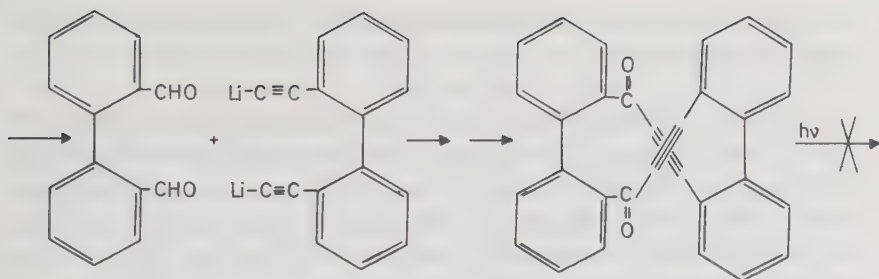
kann der Reaktionsweg zum oben aufgezeigten Produkt ausreichend erklärt werden.

In einer unveröffentlichten Arbeit von E.L. Bermann ²⁷⁾ wurde ein weiterer Vorschlag für eine relativ günstige sterische Anordnung der beiden acetylenischen Bindungen gemacht:



Reaktionsschema 7: Versuch einer Tetrahedrandarstellung

Die Reaktion lieferte neben 60 % zurückerhaltenem Ausgangsmaterial zwei nicht identifizierte Stoffe. Eine weitere Verbesserung der Ausgangsverbindung mit gekreuzt fixierten Acetylenen sollte durch folgende Umsetzung erreicht werden:



Reaktionsschema 8: Versuch einer Tetrahedrandarstellung

Aber auch dieser Photolyseversuch erbrachte keinerlei Hinweise auf eine tetraedrische Struktur.

Die Forderung, daß die beiden Alkin-Bindungen durch das Molekülgerüst starr in gekreuzter Stellung und in enger Nähe fixiert sind, begrenzt natürlich die Zahl der möglichen Vorstufen. Dennoch wurden viele Diacetylene mit

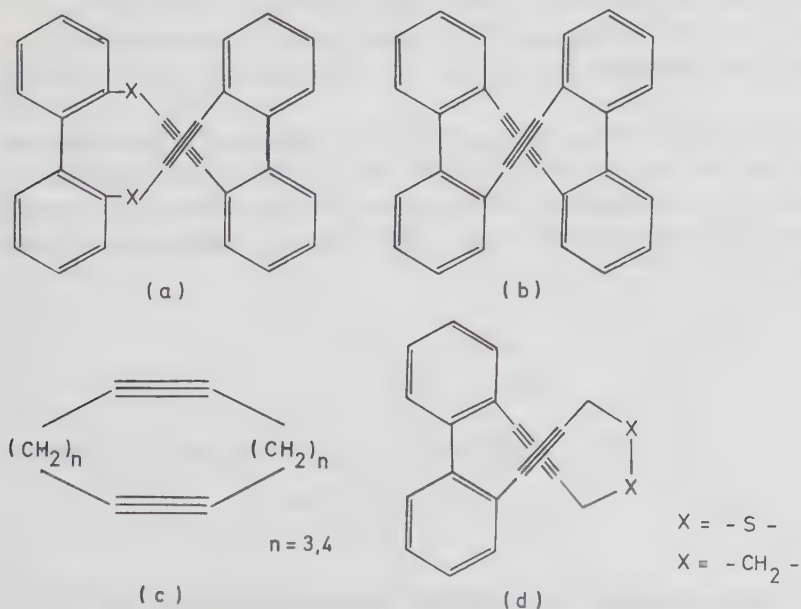


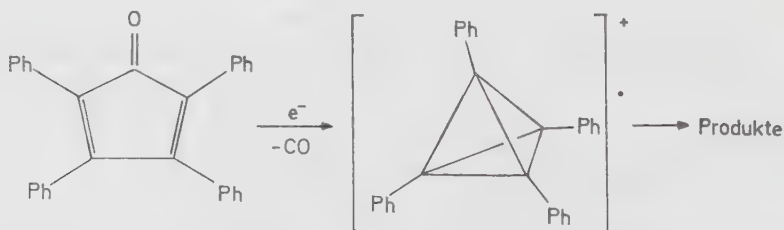
Abb. 3: Verschiedene makrocyclische Systeme als Ausgangsverbindungen zur Tetrahedrandarstellung

gekreuzt fixierten $C\equiv C$ -Bindungen und konformativ unfixierten $C\equiv C$ -H-Strukturen synthetisiert.

Das System (a) erfüllt dabei die gestellten Forderungen, aber es hat den Nachteil, daß die verdrehten Biphenylgruppen eine zusätzliche Ringspannung bewirken, die möglicherweise eine Tetrahedranbildung verhindert. Tatsächlich zeigen Kristallstrukturanalysen des Systems (d) ²⁸⁾, daß die Dreifachbindungen in der gleichen Weise gekreuzt sind wie bei der Spezies (b) ²⁹⁾, in der die Biphenylgruppen stark verdreht sind. Im Gegensatz dazu ist die Struktur (c) ^{30, 31)} ein etwas flexibleres System.

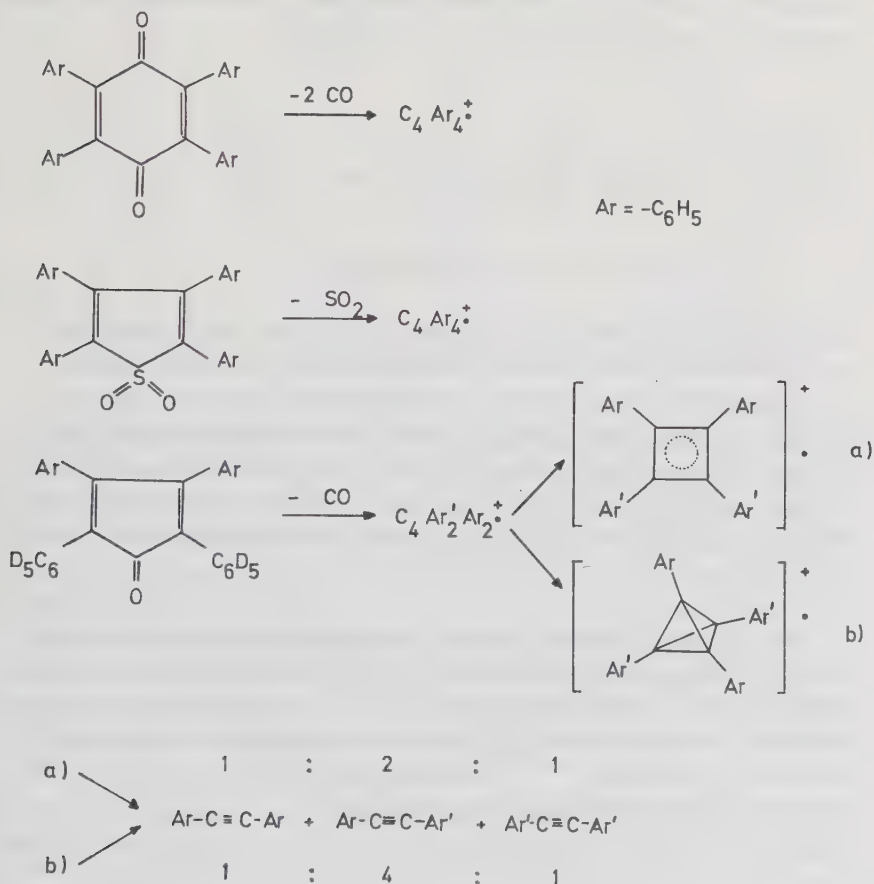
Insgesamt zeigen aber die vielen Mißerfolge deutlich, daß die Dimerisierung von Alkinen in der gezeigten Form kein geeignetes Konzept für die Tetrahedransynthese zu sein scheint. Die Kohlenstoffatome der fixierten Acetylengruppen bilden in allen Fällen ein unsymmetrisches, verzerrtes Tetraeder. Versuche, bei denen die Dreifachbindungen in einem 90° -Winkel zueinander stehen, sollten deshalb größere Erfolgchancen haben. Daneben blieb in allen Versuchen eine erhebliche zusätzliche Ringspannung unberücksichtigt, die aus der Verdrehung der zumeist miteinander verknüpften Substituenten in den Ausgangsverbindungen entsteht, wenn ein Tetrahedran gebildet werden soll.

Zwischen diesem und einem weiteren, neuen Syntheseblock zur Tetrahedrandarstellung sei noch ein Versuch erwähnt, bei dem eine tetraedrische Struktur für ein nicht faßbares Zwischenprodukt bei den elektronenstoßinduzierten Zerfällen im Massenspektrum eines substituierten Cyclopentadienons angenommen wurde ^{32, 33)}.



Reaktionsschema 9: Bildung eines tetraedrischen Radikalkations beim massenspektroskopischen Zerfall

Einem Tetraphenyltetraedranradikalkation wurde im massenspektrometrischen Zerfall eine ungewöhnliche Stabilität zuerkannt. Man wies ihm für kurze Zeit, d. h. vor dem Weiterzerfallen, eine tetraedrische Symmetrie zu aufgrund eines Vergleichs mit mehreren isotonenmarkierten Systemen ^{34 - 36}, die beim Zerfall ebenfalls ein Ion liefern, das einem $[C_4(C_6H_5)_4]^{\bullet+}$ Radikalkation entspricht.



Reaktionsschema 10: Annahme einer radikalischen Tetraedranzwischenstufe beim massenspektroskopischen Zerfall der aufgeführten Verbindungen

Das Auftreten der drei Acetylene als solche konnte kein Beleg für eine tetraedrische Symmetrie sein. Lediglich das gefundene Verhältnis von 1:4:1 wurde als ein solcher Beweis angesehen.

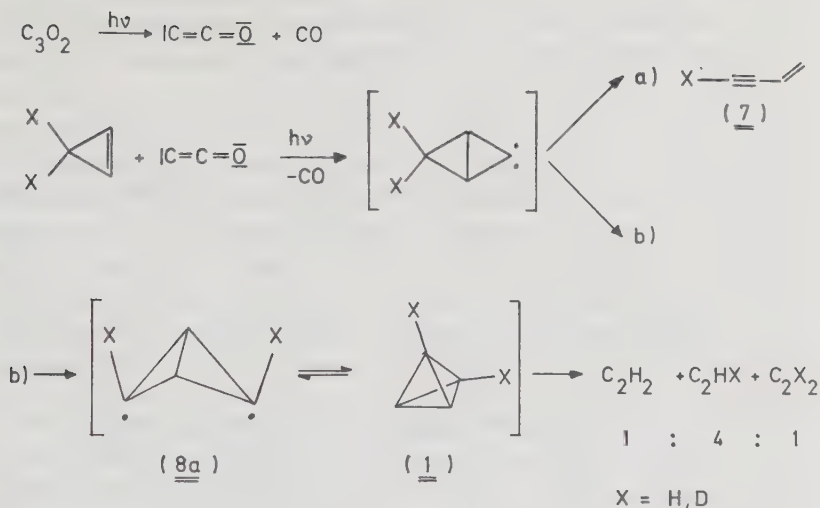
Gegen eine tetraedrische Struktur eines solchen Radikalkations spricht die hier auftretende Jahn-Teller-Verzerrung. Die beiden obersten besetzten Bindungsorbitale (homo) sind elektronisch nicht mehr gleich besetzt. Aus diesem Grund unterscheiden sie sich auch energetisch:



Abb. 4: Homo-Orbitale des C_4R_4 -Radikalkations

Die im neutralen C_4 -Tetraeder gleichwertigen Orbitale trennen sich jetzt auf in ein energetisch niedriger liegendes und ein energiereicheres Orbital. Dadurch wird die Tetraedersymmetrie gestört, so daß keine ideale, sondern bestenfalls eine stark verzerrte Tetraederstruktur möglich ist. Für das C_4R_4 -Radikalkation erscheint deshalb eine tetraedrische Struktur als sehr unwahrscheinlich. Diese Überlegung steht der Annahme eines tetraedrischen Radikalkations als Zwischenprodukt beim massenspektroskopischen Zerfall eines substituierten Cyclopentadienons entgegen.

In einer weiteren Versuchsgruppe zur Tetrahedransynthese sammelte man Befunde, die eine Tetrahedranstruktur als ein Zwischenprodukt beim Zerfall von Vorstufen in Acetylen vorschlugen ^{37, 38}). Anzeichen für ein C_4H_4 als plausibles Intermediat wurden bei der Gasphasenphotolyse von Kohlenstoffsuboxid mit Cyclopropan ^{39, 40}) gefunden, die nicht nur wie erwartet Vinylacetylen ⁴¹), sondern auch Acetylen lieferte.

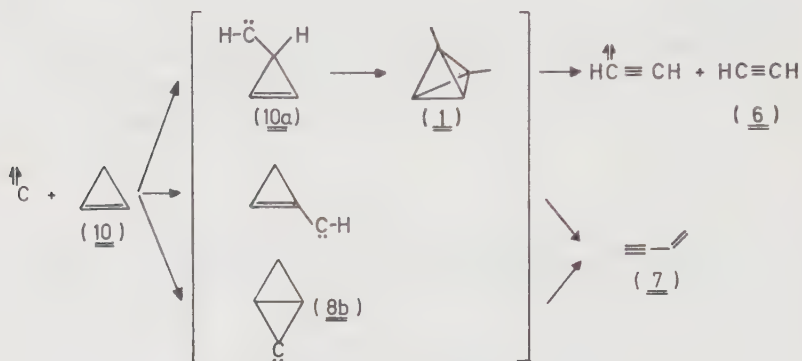


Reaktionsschema 11: Syntheseweg mit der Annahme einer Tetrahedran-zwischenstufe

Die Annahme, daß Acetylen aus einem intermediär gebildeten Tetrahedron entsteht, wurde durch die Verwendung eines in der 3-Stellung deuterierten Cyclopropens (X = D) ⁴⁰⁾ bestärkt. Die massenspektrometrische Untersuchung der Acetylenfraktion wies die möglichen Acetylene C₂H₂, C₂HD und C₂D₂ in einem Verhältnis von 1:4:1 nach. Diese relative Häufigkeit verlangt ein Tetrahedron als Zwischenprodukt, da sie die Verteilung der Deuteriumatome auf verschiedene Kohlenstoffatome eines möglichen Tetrahedrans anzeigen (siehe Reaktionsschema 11). Dieser konzentrierte Fragmentierungsprozeß des Tetrahedrans in zwei Moleküle Acetylen ist allerdings symmetrieverboten ^{14, 39)}, obgleich er thermodynamisch günstig ist ⁴²⁾.

Man versuchte weiter, durch Verwendung von ¹⁴C-markiertem Kohlenstoffsuboxid weitere Informationen über ein Tetrahedranzwischenprodukt zu erlangen ⁴⁰⁾. Bei diesen Versuchen wurde ein Cyclobutadien als Reaktionszwischenprodukt ausgeschlossen, da der Zerfall von Cyclobutadien in zwei Moleküle Acetylen nicht charakteristisch ist ⁴³⁾.

Bei der Addition von atomarem Kohlenstoff bzw. von Triplettcarbonylcarben $^4\text{C}_2\text{O}$ an Cyclopropen wurde ein Carben angenommen (siehe Schema 12) ^{38, 46)}, das das Tetrahedran ebenfalls als Intermediat zuließ:



Reaktionsschema 12: Bildungsschema für ein Tetrahedranintermediat

Dagegen stehen allerdings die Ergebnisse anderer Arbeiten ^{44, 45)}, die ein mögliches Carben der Form $\triangleleft\ddot{\text{C}}\text{-H}$ als Zwischenprodukt bei der Acetylenbildung ausschließen. Die Erzeugung ähnlicher Spezies durch andere Methoden ^{44, 45)} führte zu Cyclobutadienderivaten.

Erwähnt sei an dieser Stelle noch eine Arbeit von G. Maier ⁴⁷⁾ über die vermutete Synthese eines Tetra-*t*-Butyl-Tetrahedrans (Abb. 5).

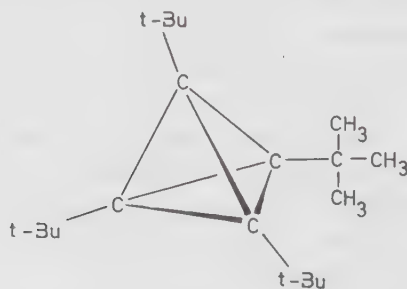


Abb. 5: Tetra-Tertiärbutyl-Tetrahedran

Auf diese Arbeit wird im Abschnitt 2.5.4 noch näher eingegangen.

Trotz der in den beschriebenen Versuchen gefundenen Tatsachen konnte bei keinem der Versuche ein Hinweis auf ein realisiertes Tetrahedran bzw. ein Derivat davon gefunden werden. Den vielen Syntheseversuchen folgten ebenso viele Korrekturen der fälschlicherweise als Tetrahedranderivate angenommenen Reaktionsprodukte. Ebenso konnte die Annahme von tetraedrischen Zwischenprodukten bei einzelnen Reaktionen niemals experimentell untermauert werden. Die Anzahl der experimentellen Mißerfolge ließ das Tetrahedranproblem zu einem kaum bezwingbaren Berg anwachsen, und bis heute blieb der zweifelsfreie Nachweis eines Gipfelsturms aus, so daß man ohne Einschränkung sagen kann:

Das Tetrahedran, der kleinste Vertreter der $(CH)_n$ -Reihe, konnte noch nicht synthetisiert werden, ja, es gelang nicht einmal, seine zwischenzeitliche Existenz (fleeting existance) eindeutig nachzuweisen.

Mit der Entwicklung der Computertechnik und der Erstellung verschiedenartiger Rechenmethoden entstanden dem theoretisch arbeitenden Chemiker neue Möglichkeiten der Berechnung von Moleküldaten und damit der Abschätzung von Reaktionswegen. Eine zunehmende Zahl von Veröffentlichungen in vielen Bereichen der Chemie etwa ab 1951 ist ein Zeichen für den ungeheuren Aufschwung, den die theoretische Chemie auf diesem Gebiet erlebte. Natürlich war auch das experimentell ungelöste Tetrahedranproblem für den Theoretiker Anlaß genug, mit Hilfe seiner Rechenmöglichkeiten zu versuchen, detaillierte Erkenntnisse über dieses Molekül zu gewinnen, um dann mit Hilfe der Ergebnisse für Energieeigenwerte, Ringspannung, Stabilisierung und Destabilisierung, durch Substituenten usw. neue Vorschläge zur Synthese machen zu können.

Das Tetrahedran ist das am stärksten gespannte Ringsystem unter allen möglichen gesättigten Verbindungen, die aus Dreiringen aufgebaut sind. Im Zusammenhang mit einer so gespannten Geometrie entsteht zwangsläufig auch die Frage nach der thermodynamischen Stabilität des Tetrahedrans. Der Hauptgrund, der dabei über die Existenzfähigkeit eines isolierbaren Tetrahedranmoleküls entscheidet, ist allgemein die Form der Potentialenergie-

fläche des C_4H_4 -Systems und im besonderen die Frage, ob diese Energiefläche für das Tetrahedran ein Energieminimum besitzt und wie hoch die Energiebarrieren sind, die das Tetrahedran von möglichen Umwandlungsprodukten (z. B. zwei Moleküle Acetylen oder ein Bicyclobutandiradikal) trennen. Aus diesem Grund ist die theoretische Untersuchung der Potentialenergie des C_4H_4 -Systems als Funktion der geometrischen Konfiguration des Atomgerüsts außerordentlich wichtig.

Übersichtsarbeiten (48, 49, 51) gestatten zunächst einen ersten Einblick in die theoretischen Arbeiten am Tetrahedran. Es wird deutlich, daß eine genaue quantenmechanische Berechnung selbst eines kleinen Ausschnitts der Hyperfläche, die das C_4H_4 -System bestimmt, heute von der Computertechnik her und anhand der zur Verfügung stehenden Rechenprogramme nicht möglich ist. So wurden zunächst die Totalenergien der verschiedenen C_4H_4 -Isomeren (Tab. 1) mit Hilfe semiempirischer Molekular-Orbital-Methoden (50, 52 - 54), dann mit nicht-empirischen quantenmechanischen Berechnungen (42, 51, 55, 56) bestimmt.

E (kcal/mol)	132.8		Methylcyclopropin	-
	117.5		Cyclobutin	-
	117.0		Bicyclo[1.1.0] ^{1,3} buten	-
	93.8		Tetrahedran	68.5
	78.2		1,2-Cyclobutadien	73.1
	51.3		Cyclobutadien	41.3
	46.6		Methylcyclopropenyliden	38.2

Fortsetzung der Tabelle

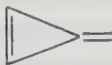
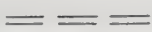
E	36.2		Methylcyclopropen	23.6
	11.6		Butatrien	10.7
	0		Vinylacetylen	0
	4 - 31 G	(Molekül)		6 - 31 G *

Tabelle 1: Relative Energien (relativ zum Vinylacetylen) der isomeren C_4H_4 -Kohlenwasserstoffe; MO SCF-Methode, 4 - 31 G und 6 - 31 G * extended Gaussian Basissätze ⁵¹⁾

Diese vergleichenden Berechnungen ^{42, 50, 51)} ermöglichten es, das Tetra-
hedran in die Reihe der C_4H_4 -Isomeren einzuordnen. In Tabelle 1 sind die
Energien dieser Isomeren (relativ zum Vinylacetylen) ⁵¹⁾ aufgeführt. Die
Geometrien der beiden acyclischen Moleküle in dieser Reihe wurden voll op-
timiert (STO-3 G).

Bei den angegebenen errechneten Energiewerten ist zu beachten, daß für man-
che Systeme zu hohe Werte erhalten werden. Dies trifft z. B. auf das Cyclo-
butadien zu, und man darf bei einem Vergleich der Energiewerte des Tetra-
hedrans und des Cyclobutadiens einen größeren Unterschied als 30 - 50 kcal/mol
erwarten. Bezieht man aber "open shell"-Konfigurationen (für den Grundzustand
des Cp. wird eine Triplettkonfiguration gefunden ^{52, 55)}) mit in die Überle-
gungen ein, so findet man für beide Moleküle einen Energieunterschied von
70,3 kcal/mol ⁴²⁾.

Durch Minimisierung der Energiewerte werden gleichzeitig Erkenntnisse über
die zu erwartenden Geometrien noch nicht synthetisierter Moleküle möglich,
und man erhält daneben Daten über Bindungslängen und Bindungswinkel dieser
untersuchten Moleküle ⁵¹⁾.

Spezielle theoretische Studien am Tetraeder ⁵⁶⁾ treffen daneben noch
energetische Aussagen über die Form der Energiefläche des Tetraeders.
Zwar ist es, wie bereits erwähnt, schwierig bzw. noch nicht möglich, die
gesamte Potentialenergiefläche des C_4H_4 -Systems zu ermitteln, doch kann
die Potentialenergiefläche in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie des

Tetrahedrans wegen der hohen Symmetrie des Moleküls berechnet werden. Die Zahl der Normalschwingungen ist acht und die Potentialenergiematrix enthält nur 13 voneinander unabhängige Elemente (vereinfacht). Die Berechnungen ergaben nun für alle Normalschwingungen positive Kraftkonstanten⁵⁶⁾, was ein lokales Minimum auf der achtatomigen C_4H_4 -Potentialenergiefläche nachweist.

Die Berechnung von Bildungswärmen (Abschnitt 1.2.4.3) oder von Energiebarrieren etwa bei der Ausbildung einer Einzelbindung in Bicyclobutylradikal zum Tetrahedran ermöglicht gleichzeitig ein besseres Abschätzen von Substituenteneinflüssen (siehe auch Abschn. 1.2.5.1).

Dieses Auflisten von Aussagemöglichkeiten, die durch theoretische Untersuchungen getroffen werden können, soll lediglich eine kurze Übersicht über die Kapazität der einzelnen einsetzbaren Rechenmethoden und -programme vermitteln. Natürlich sind dieser Kapazität Grenzen gesetzt, z. B. durch die Molekülgröße oder durch das Rechenprogramm selbst. Gerade diese unterschiedlichen Rechenmethoden, mit denen ein Problem behandelt werden kann und die Ungleichheit der Programme, begründet in den verschiedenen Basisätzen, ließen auch die Rechnungen am Tetrahedranmolekül nicht zu gleichen Ergebnissen kommen. So wiesen die einzelnen Ergebnisse dem Tetrahedran deutlich unterschiedliche Werte für die Bildungswärmen oder für die Spannungsenergien zu (siehe Abschnitt 1.2.4.3).

Neben den vielen experimentellen Irrtümern konnten solch unterschiedliche theoretische Ergebnisse die Frage nach der Existenzfähigkeit und vor allem nach den Eigenschaften einer Tetrahedranspezies nicht völlig klären. Trotzdem wiesen die Untersuchungsergebnisse das Tetrahedran insgesamt als eine sehr gespannte, instabile Verbindung aus. Aber neue theoretische Erkenntnisse waren ein neuer Anreiz zu versuchen, diese in die Tat umzusetzen und im Zusammenwirken von theoretischen Vorhersagen und praktisch Machbarem das Problem doch zu lösen.

1.1.2 Beispiele tetraedrisch gebauter anorganischer Verbindungen

Im vorhergegangenen Abschnitt wurden die vergeblichen Versuche aufgezeigt, einen Tetraeder aus Kohlenstoffatomen C_4R_4 zu synthetisieren. Daß diese Strukturform in der Chemie trotzdem keine Utopie darstellt, kann an einer ganzen Reihe von Beispielen, besonders aus dem Bereich der anorganischen Chemie, gezeigt werden. Eines der bekanntesten Beispiele dürfte dabei je eine Modifikation des weißen Phosphors und des gelben Arsens sein, in der die vier Phosphor- bzw. Arsenatome tetraedrisch durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind ^{57, 58}).

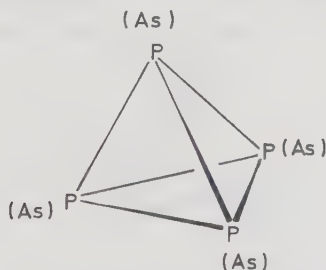


Abb. 6: weiße Phosphor- bzw. gelbe Arsenmodifikation

Phosphor und Arsen weichen auf diese Weise im Einklang mit der Doppelbindungsregel einer Mehrfachbindung aus, wie sie beim leichteren Homologen der ersten Achterperiode, dem zweiatomigen Stickstoff $IN \equiv NI$ auftritt. Eine Bestätigung findet diese Tatsache auch in den Ergebnissen theoretischer Berechnungen. Ebenso wie das Tetrahedron instabil bezüglich zweier Moleküle Acetylen ist ^{39, 42, 50, 54, 56}), wird auch das hypothetische tetraedrisch gebaute N_4 -Molekül mit über 100 kcal/mol instabiler gefunden als zwei Stickstoffmoleküle N_2 ^{59, 60}). Die Stabilität des weißen, tetraedrisch gebauten Phosphors P_4 dagegen liegt klar über der eines zweiatomigen Phosphors. Ein Vergleich der Bindungsstärken soll diese Beobachtung verdeutlichen:

Einzelbindungen ⁶¹⁾	$D_{N-N} \approx 38 \text{ kcal/mol}$	$D_{P-P} \approx 51 \text{ kcal/mol}$
Dreifachbindungen ⁶²⁾	$D_{N \equiv N} \approx 226 \text{ kcal/mol}$	$D_{P \equiv P} \approx 116 \text{ kcal/mol}$

Daneben wurde für die Spannung im tetraedrischen P_4 ein Wert von nur

20 kcal/mol⁶¹⁾ ermittelt. Dies zeigt sich auch in den thermischen Eigenschaften dieser Modifikation. So liegen bis 800°C im Gaszustand noch P_4 -Moleküle vor, und selbst bei 1200°C beträgt der Dissoziationsgrad in P_2 -Moleküle erst 50 %.

Ein weiteres Beispiel für ein Tetraedermolekül mit nicht besetztem Tetraederzentrum findet man in der Borchemie. Das Bor-II-halogenid B_2Cl_4 disproportioniert in Bortrichlorid und in Borsubhalogenide, aus denen das kristalline Tetrabortetrachlorid B_4Cl_4 bei Raumtemperatur unter Luftausschluß isoliert werden kann^{63, 64)}.

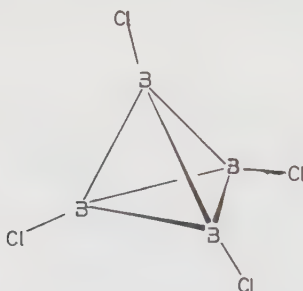


Abb. 7: Tetrabortetrachlorid

Durch Ausbildung von zwei Elektronen-Dreizentrenbindungen der Boratome unter Miteinbeziehung der freien p-Elektronen der Chloratome (Rückbindung) erreicht das B_4Cl_4 eine stabile Konfiguration, die sich erst bei 70°C langsam zersetzt. Eine MO-Erklärung wird in Abschnitt 1.2.5.2 gegeben.

Neben diesen Beispielen existieren im Bereich der Carbonylchemie eine ganze Reihe inzwischen synthetisierter Carbonyl-Metall-Cluster mit einer tetraedrischen Struktur des Metallclusters. Bevor einige Beispiele aufgeführt werden, soll kurz der Clusterbegriff umrissen werden, wie er in weitgehender Übereinstimmung mit der Praxis sowie in Zusammenfassung der wesentlichen Teile bisheriger Vorstellungen^{65 - 68)} heute verstanden wird⁶⁹⁾.

Ein Cluster repräsentiert eine Gruppe von drei oder mehr Atomen, von denen jedes mit mindestens zwei anderen Atomen der Gruppe durch chemische Bindung verknüpft ist. Daraus folgt, daß jedes Atom Teil wenigstens eines Ringes ist.

Die Definition bleibt nicht auf Metallcluster beschränkt. Es gibt Beispiele für Clusterverbindungen, die neben dem Metall auch Nichtmetallatome enthalten, die in einem Unterbegriff als heteronucleare Cluster bezeichnet werden.

Als ein erstes Beispiel aus diesem Begriffsfeld seien die reinen Metallcluster $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ^{70, 73)} und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ^{70 - 72)} genannt. Beide Strukturen sind aber nicht identisch. Beim $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, das reine Metall-Metallbindungen besitzt, sind die Metallatome bereits so groß, daß durch die kleinen Kohlenstoffatome der CO-Gruppe die Abstände zwischen den Metallen nicht mehr überbrückt werden können^{70, 73)}. Diese vierkernige Carbonylverbindung liegt kristallin vor und ist sehr stabil. So tritt erst bei 210°C Zersetzung ein.

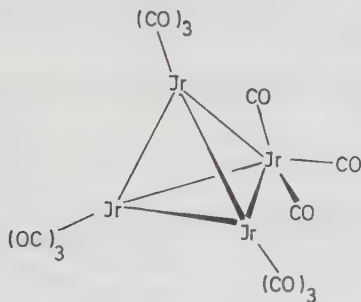


Abb. 8: Struktur des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$

Etwas anders liegen die Verhältnisse im Cobaltcluster, bei dem entgegen mancher falschen Darstellung ein Teil der Carbonylgruppen eine überbrückte Stellung einnimmt^{70 - 72)}.

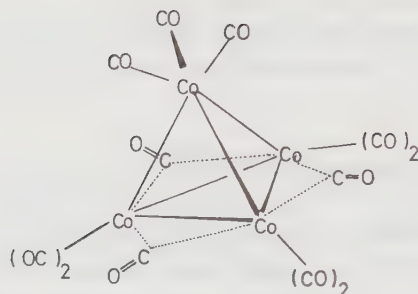
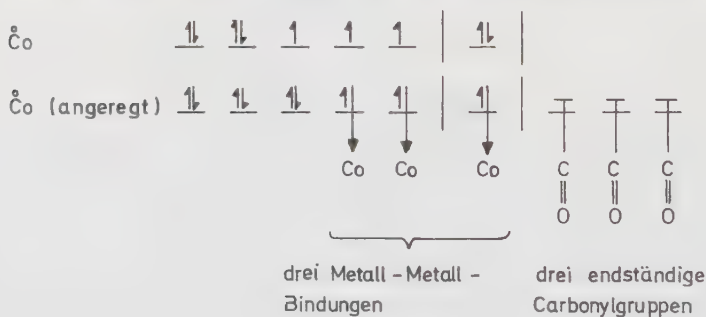


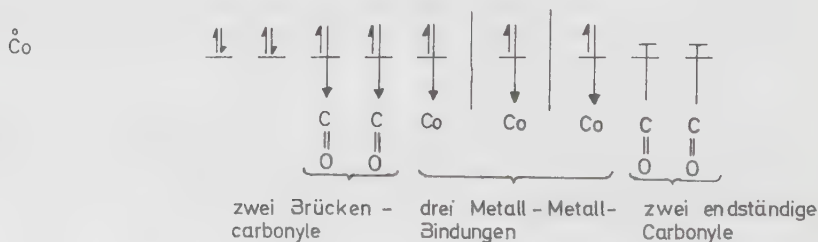
Abb. 9: Struktur des $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

In dieser stabilen, kristallinen Substanz (Zersetzung bei 60°C) sind die Cobaltatome unterschiedlich hybridisiert.

a) Cobalt an der Spitze des Tetraeders in einer Valenzbond(VB)-Darstellung:



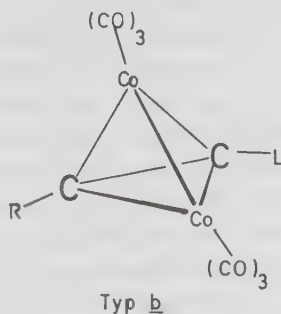
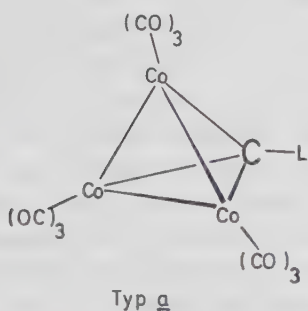
b) Co-Atome an der Basis des Tetraeders (VB)-Darstellung:



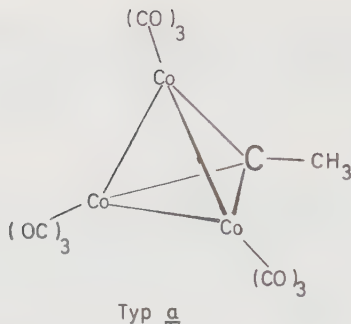
Das Vorliegen dieser Struktur konnte durch die IR-Spektroskopie (verbrücktes $\text{-CO} \sim 1800$, endständiges $\text{-CO} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) und mit Hilfe der ^{59}Co -Resonanzen, die zwei unterschiedliche Kernarten im Verhältnis 3:1 anzeigten, geklärt werden.

Stellt man gewisse Übergangsmetallfragmente und -gruppen dem Wasserstoff und Atomen der ersten Reihe gegenüber, so erkennt man deren Gleichwertigkeit ^{156a)}. So sind z. B. $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und CH^+ (bzw. BH) oder $\text{Co}(\text{CO})_3$ und CH isolobal ^{156a,b)}. Diese Gruppen bringen alle leere Orbitale und Elektronenpaare mit in die Strukturen ein, an denen sie teilhaben.

Entsprechend diesem Konzept ²²⁴⁾ kann die Reihe der tetraedrischen Carbonyl-Cobalt-Cluster mit den folgenden Beispielen heteronuclearer $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{-C-L}$ (a) und $(\text{CO})_6\text{Co}_2\text{C}_2(\text{RL})$ -Cluster (b) fortgesetzt werden.

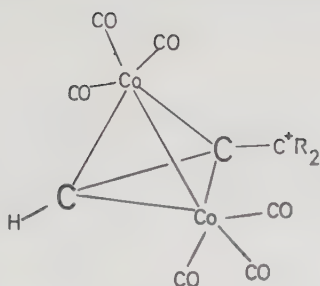


Die kohlenstoffhaltigen Cluster mit der Gruppierung $\mu_3\text{C-L}$ bezeichnet man meist als Methylidincluster. Das älteste bekannte Beispiel des Typs (a) ist das Methyl-Methylidin-nonacarbonyl-tricobalt, das bereits 1958 von Cotton synthetisiert wurde ^{74, 75)}.

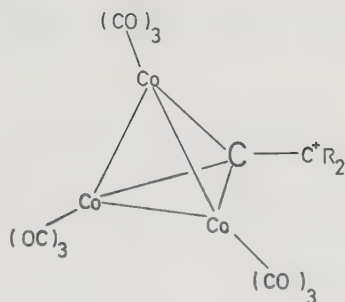


Die röntgenstrukturanalytisch abgesicherte Struktur ⁷⁶⁾ kommt durch Wechselwirkung der sp^3 -hybridisierten Orbitale des apikalen Kohlenstoffatoms mit geeigneten Orbitalen der Cobaltatome zustande. Alle Atome sind elektronisch und koordinativ abgesättigt. Die Variationsmöglichkeiten des Liganden L sind für diese Struktur sehr groß; so kennt man die Verbindungen mit $L = H$, Halogen, Alkyl, Aryl, Halogenalkyl usw. ^{75, 77 - 79)}. Diese Methylidenecluster sind gegenüber Luft ungewöhnlich stabil. Die besondere Beständigkeit der Clustereinheit Co_3C zeigt sich u. a. in den Massenspektren, in denen das Co_3C^+ -Fragment meist mit großer Intensität auftritt. Die drei Cobaltatome sind miteinander durch Einfachbindungen verknüpft, und sie bilden untereinander einen Winkel von 60° . Auch die Cobalt-Kohlenstoffabstände entsprechen Einfachbindungen. Die tetraedrische Umgebung am apikalen Kohlenstoffatom ist naturgemäß verzerrt, da die Co-C-Co-Winkel durchschnittlich 80° ^{69, 76)} betragen. Diesen Strukturprinzipien gehorchen alle der bisher untersuchten Methylidin-nonacarbonyltricobalt-Cluster.

Mehrkernkomplexe können auch als Reservoir für überschüssige oder fehlende Elektronen dienen ^{79, 80)}. Ein Beispiel dafür ist das Cobaltstabilisierte Carbokation ⁸¹⁾, das gleichzeitig ein Beispiel für den Typ (b) aus der Reihe der heteronuclearen tetraedrischen Cobaltcluster ist. Das Carbokation läßt sich in Form eines Salzes isolieren. Daneben ist auch ein entsprechendes Carbokation des Typs (a) bekannt:

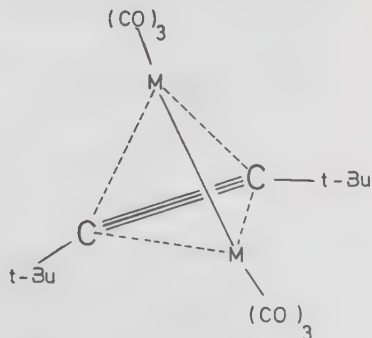
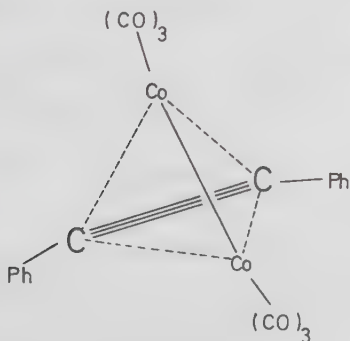


Typ b



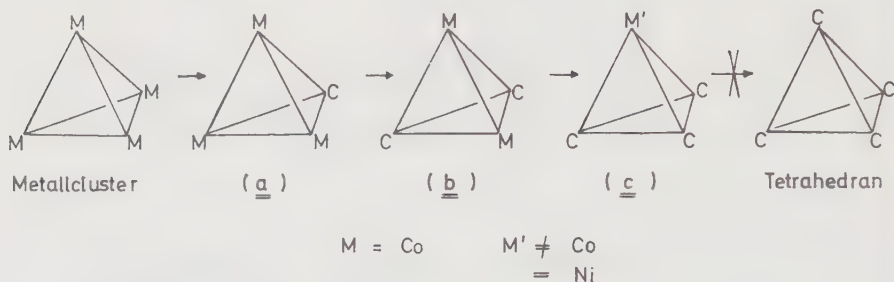
Typ a

Die Beispiele für diesen Verbindungstyp der allgemeinen Form $(CO)_6M_2-Ligand-Komplexe$ (Typ b) können durch eine bemerkenswert große Anzahl solcher $(CO)_6M_2$ -Ligand-Komplexe ⁸²⁾ ergänzt werden. Die Liganden dieser Komplexe sind dabei im wesentlichen Acetylene. Die folgenden Bilder zeigen Beispiele dieses Typs:

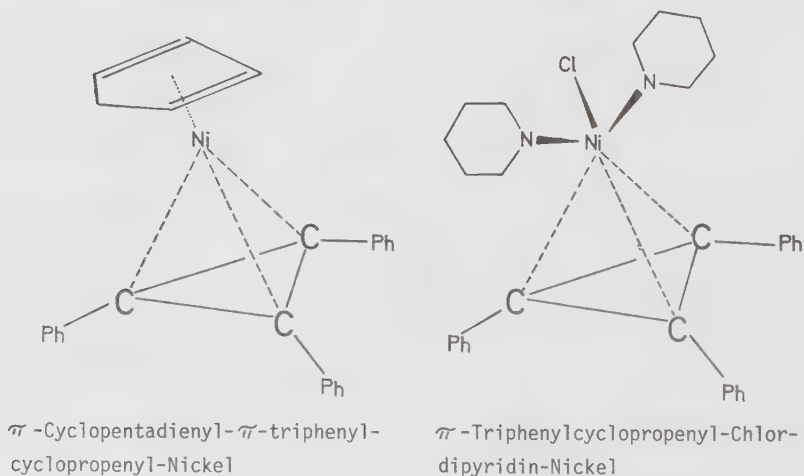


$M = Co, Fe^{83,84)}$

Das letzte Glied (Typ c) in der Kette der heteronuclearen Cluster wird in der nachstehenden Reihe aufgezeigt:

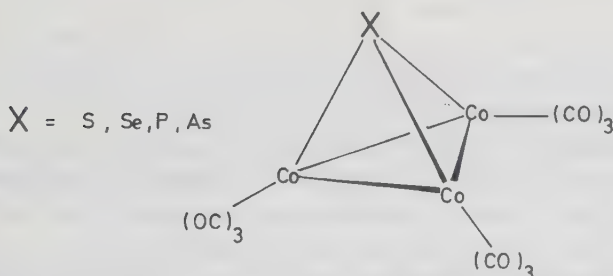


Die Beispielreihe der tetraedrisch gebauten Cobaltcluster $Co_4(CO)_{12}$, $(CO)_9Co_3Lig$, $(CO)_6Co_2C_2Lig_2$ kann mit einem $(CO)_3CoC_3Lig_3$ nicht fortgesetzt werden. Ein derartiges Beispiel ist nicht bekannt. Bekannt sind jedoch entsprechende Nickelverbindungen^{85 - 87}, in denen die Ringsubstituenten der komplex gebundenen Cyclopropenylgruppen deutlich weg vom Metall gebunden sind, so daß insgesamt eine etwas verzerrte tetraedrische Struktur resultiert.



Das Verdrängen des letzten Metallatoms durch ein Kohlenstoffatom würde zum Tetraedron bzw. zu einem Tetrahedranderivat führen. Dieser Schritt konnte, wie bereits gezeigt, noch nicht realisiert werden.

Neben dem Kohlenstoff kommen noch viele Heteroatome X in der Clustereinheit Co_3X in Betracht, und mit $\text{X} = \text{S}$ ^{88 - 90, 93}), Se ⁹¹), P ⁹²) und As ⁹³) kann die Reihe dieser heteronuclearen tetraedrischen Cluster fortgesetzt werden.



Die Bildungstendenz des Co_3S -Clusters ist dabei so groß, daß er sich auf unterschiedliche Weisen darstellen läßt. Der Cluster selbst ist allerdings unbeständig und er trimerisiert unter CO-Verdrängung zu $[(\text{CO})_8\text{Co}_3\text{P}]_3$.

Die silicium- ⁹⁴) und germaniumhaltigen ⁹⁵) Clusterverbindungen konnten erst vor kurzem gesichert werden.



Weitere tetraedrische Struktureinheiten können durch Beeinflussung der Metall-Metallbindung aus dem M_4S_4 -Cubangerüst abgeleitet und gewonnen werden. Im M_4S_4 -Cuban ist jedes Schwefelatom an drei Metallatome M und jedes Metallatom an drei Schwefelatome gebunden. Zusätzlich ist aber auch eine Metall-Metall-Wechselwirkung möglich, so daß eine alternative Beschreibung des Cubangerüsts die als Doppeltetraeder ist: Je ein Tetraeder aus Metall- und Schwefelatomen sind in inverser Anordnung ineinandergesteckt. Dabei bedeuten M Metall und S Schwefel (siehe nachstehende Bilder).

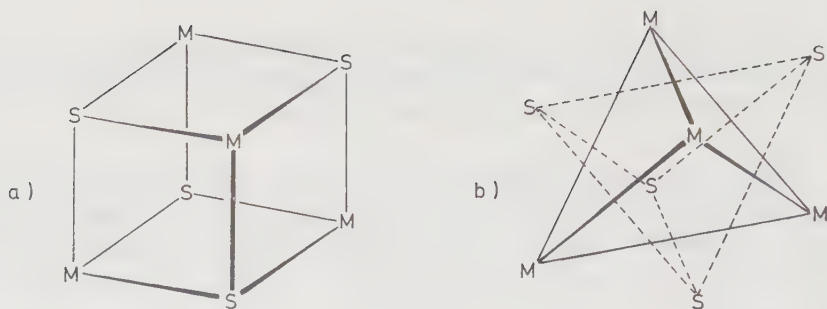
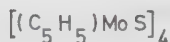
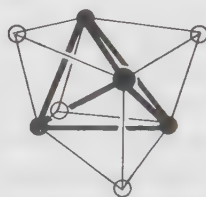
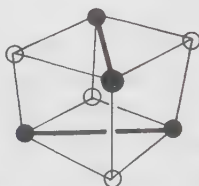
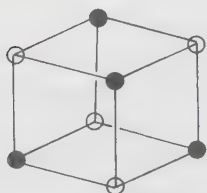


Abb. 10: Cubangerrüst a) mit minimaler Metall-Metallbindung⁹⁹⁾ und b) Beschreibung des Cubans als Doppeltetraeder mit maximaler Metall-Metall-Bindung⁹⁶⁾

Durch MO-Berechnungen an Übergangsmetall-Mehrzentrenkomplexen mit basischen Brückenatomen (P, As, S, Se)^{96, 97)} konnte u. a. anhand des parameterfreien Ansatzes von Hall und Fenske⁹⁸⁾ gezeigt werden, daß aufgrund des MO-Schemas eine Veränderung der Elektronenzahl im Komplex zunächst die Metallbindung betrifft, während die Metall-Brückenatombindung, die das eigentlich stabilisierende Element des Mehrkernkomplexes ist, kaum verändert wird. Nach der qualitativen MO-Behandlung stehen für die Wechselwirkung innerhalb der M_4 -Einheit sechs bindende und sechs antibindende Molekülorbitale zur Verfügung. Entsprechend der verschiedenen Valenzelektronenzahl füllen die verschiedenen Metalle in den folgenden Beispielen diese Molekülorbitale verschieden hoch auf. Was dabei für die Metall-Metall-Bindungen resultiert, zeigen die Beispiele an den Cubankomplexen $[(C_5H_5)MS]_4$ deutlich.



Das $[(C_5H_5)CoS]_4$ ⁹⁹⁾ ist dabei ohne Metall-Metallbindungen zu formulieren, da die Cyclopentadienylliganden und die Schwefelatome jedem Cobaltatom genügend Elektronen zum Erreichen einer 18-Elektronenkonfiguration zur Verfügung stellen. Es sind alle bindenden und antibindenden Zustände elektronisch gefüllt. Der Metall-Metallbindungsgrad ist Null.

In der Eisenverbindung $[(C_5H_5)FeS]_4$ ^{100, 101)} fehlt dagegen jedem Eisenatom ein Elektron. Zum Ausgleich wird eine Metall-Metall-Bindung pro Eisenatom ausgebildet, so daß die Elektronenbilanz ausgeglichen ist.

Im Molybdäncluster $[(C_5H_5)MoS]_4$ ¹⁰²⁾ sind dagegen drei Metall-Metallbindungen nötig, damit alle Molybdänatome die Edelgaskonfiguration erreichen. Dementsprechend bilden die Metallatome hier einen tetraedrischen Cluster. Die Cyclopentadienylgruppen sitzen in allen Verbindungen symmetrisch über jedem Metallatom.

Ein letztes Beispiel, das gleichzeitig eine Verbindungen zum Tetrahedronthema dieser Arbeit herstellt, ist das des Methylolithiums $(LiCH_3)_4$. Die Kristallstruktur des Methylolithium¹⁰³⁾ zeigt tetramere Einheiten. In ihr sitzen vier Methylgruppen über den Flächen eines Lithiumtetraeders:

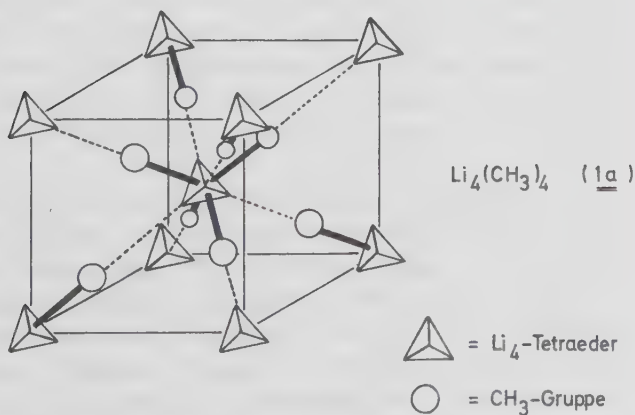


Abb. 11: Elementarzelle des Methylolithium¹⁰³⁾

Man findet für die Lithium-Lithiumabstände im Li_4 -Tetraeder $2.56 \text{ \AA}$ und für die Lithium-Kohlenstoffabstände $2.28 \text{ \AA}$. Die Kohlenstoffatome sind in dieser Struktur sechsfach koordiniert, drei "normale" Bindungen zu den Wasserstoffatomen und Bindungen zu drei Lithiumatomen durch eine Zwei-Elektronen-Vierzentrenbindung.

Die Methylgruppen jeder $(\text{LiCH}_3)_4$ -Einheit sitzen sehr nahe an den Lithiumatomen der benachbarten tetrameren Einheiten. Diese enge Zusammenlagerung ($\text{C-Li } 2.52 \text{ \AA}$) ist verantwortlich für die geringe Löslichkeit des Methyl-lithium.

Diese tetraedrische Methyllithiumstruktur entspricht im inversen Sinn der Tetralithiumtetrahedran C_4Li_4 -Struktur, in der, wie später gezeigt wird, vier Lithiumatome über den Flächen eines Kohlenstofftetraeders sitzen.

Diese Beispiele gesicherter tetraedrischer Strukturen in chemischen Verbindungen sollen genügen, um die Vielzahl geglückter Synthesen solcher Spezies aufzuzeigen. Es wird deutlich, daß das Tetraeder im Sinne des Clusterbegriffs, also ohne ein Zentralatom, nicht nur eine theoretische Struktur-idee, sondern ein reales Strukturprinzip für vielstabile Verbindungen ist.

1.2 Thema

1.2.1 Darstellung des Tetrahedranproblems

Der augenscheinlich instabile Charakter des Cyclobutadiens C_4H_4 veranlaßte Lipscomb^{152b)} zu dem Vorschlag, daß das tetraedrisch gebaute C_4H_4 -Isomere im Vergleich zur planaren C_4H_4 -Cyclobutadienstruktur stabiler sein könnte, da es der planaren Struktur durch eine Verdrillung der Geometrie ausweicht. Dieses Tetrahedrangrundgerüst besitzt sechs äquivalente Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen, und man fand, daß es im Gegensatz zum Cyclobutadien eine "closed shell", d. h. eine gefüllte Bindungsoberital-Elektronenkonfiguration, besitzt, daß aber seine große Spannungsenergie diesen Vorteil möglicherweise wieder zunichte macht. Warum das so ist, zeigt allgemein das Beispiel des weißen Phosphors^{57, 61)}. Vom Phosphor, der die selbe Zahl an Valenzelektronen besitzt, weiß man, daß er eine sehr stabile tetraedrische P_4 -Struktur einnimmt (Abschn. 1.1.2). Dagegen ist eine ähnliche N_4 -Struktur^{59, 60)} vom leichteren Homologen Stickstoff nicht bekannt. Diese in der sog. Doppelbindungsregel formulierte und durch Berechnungen^{49 - 62)} bestätigte Erscheinung zeigt, daß für Elemente der ersten Hauptgruppe oder für Verbindungen, bestehend aus solchen Elementen, tetraedrische Geometrien viel weniger wahrscheinlich sind.

Möglicherweise findet diese Tatsache eine indirekte Bestätigung durch die Vielzahl der fehlgeschlagenen experimentellen Versuche, eine tetraedrisch gebaute C_4 -Verbindung zu synthetisieren (Abschn. 1.1.1). Das Ergebnis aller Versuche war, bis auf eines in einem scherzhaft gehaltenen Artikel¹⁰⁴⁾, daß es nie gelang, das Tetrahedran oder ein Derivat davon zu isolieren.

Ebenso wie die vielen Fehlversuche die große Instabilität des Tetrahedrans offenkundig machten, zeigten auch als eine der ersten Baird und Dewar⁵⁰⁾ durch semiempirische Berechnungen¹⁰⁵⁾ diese große Instabilität auf. Sie bestimmten die hohe Spannungsenergie (siehe Abschnitt 2.2.4.3) des Tetrahedran (150.5 kcal/mol) als um ca. 83 kcal/mol größer als die des Bicyclobutans (67.4 kcal/mol). Dieser Wert von ca. 83 kcal/mol entspricht etwa der Bindungsenergie einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung. Aus diesem Grund nahm man für die Umwandlung des Tetrahedrans in ein Bicyclobutyldi-

radikal zunächst einen nahezu thermoneutralen Verlauf an. Falls diese Werte stimmten, würde das heißen, daß das Tetrahedron nicht existieren kann, da es sofort zu Cyclobutadien isomerisieren würde ⁵⁶⁾ (siehe Abschnitt 1.1.1 und 1.2.5.1).

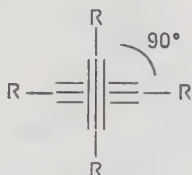
Trotz dieser entmutigenden Vorausberechnung unternahmen wir einen neuen Versuch, ein Tetrahedron darzustellen. Der wesentlichste Punkt auf dem Weg zu dieser Verbindung ist sicher die Beeinflussung bzw. der Abbau der hohen Ringspannung des Systems. Wie das erreicht werden sollte, sei in den folgenden Punkten erläutert.

1.2.2 Darstellung der Syntheseidee

a) In einer photochemischen Cycloaddition von Acetylen, die sich von bereits durchgeführten Versuchen wesentlich unterschied, sollte eine Tetrahedronsynthese erreicht werden. Früher durchgeführte photochemische Dimerisierungsversuche von Alkinen von Staab ^{17, 19, 20)} waren zwar besonders plastisch, da in den Ausgangsverbindungen eine verzernte tetraedrische Grundstruktur durch gekreuzt fixierte Dreifachbindungen bereits angedeutet war. Die Alkinbindungen wurden dabei durch ein starres makrocyclisches Gerüst so gehalten, daß bei der Photolyse eine elektronische Wechselwirkung erzwungen werden sollte (Abschnitt 1.1.1). Eine solche Anordnung, die unter dem Aspekt des Tetrahedronproblems vielversprechend erschien, brachte aber auch erhebliche Nachteile mit sich, die die Versuche letztlich scheitern ließen.

Eine Tetrahedronbildung hätte eine noch stärkere Verdrillung der Substituenten und damit eine zusätzliche Ringspannung im Molekülgerüst zur Folge. Daneben ist das in der Ausgangsverbindung bereits angedeutete Tetraedergerüst verzerrt und damit die Symmetrie erheblich gestört. Möglicherweise wird dadurch der zentrale Abstand der Dreifachbindungen zu groß. Alle drei Punkte erschweren die Bildung eines zentralen Tetraeders weit mehr, als sie durch den Zwang des äußeren Gerüsts erleichtert wird.

Zur Vermeidung solcher Nachteile gehen wir von symmetrisch substituierten Acetylenen aus. Eine mögliche Annäherung zweier solcher Moleküle unter einem Winkel von 90° sollte die Chancen für eine Cycloaddition erheblich verbessern.



Da in einer Photoreaktion sehr hohe Energien selbst bei tiefen Temperaturen übertragbar sind, so daß mögliche Energiebarrieren bei der Ausbildung von Einzelbindungen zum Tetrahedron überwunden werden können, schien uns die $[2+2]$ -Cycloaddition der geeignete Syntheseweg zu sein. Durch eine entsprechende Substitution wurde nun versucht, diesen Weg auch wahrscheinlicher werden zu lassen, denn von alkyl- bzw. arylsubstituierten Tetrahedranen wird angenommen, daß sie noch weniger stabil sind^{50, 106}).

- b) Der Substituent sollte eine stabilisierende Wirkung auf die Tetraederdreiringe und damit auf den Tetraeder selbst ausüben, um so die hohe Energie des Moleküls abzusenken. Durch Rechnungen¹⁰⁸), auf die u. a. in den folgenden Abschnitten eingegangen wird, konnte gezeigt werden, daß Lithium als ein solcher Substituent in Frage kommt. Die theoretischen Untersuchungen machten die zunehmende Stabilisierung von kleinen Ringssystemen mit der Zunahme der Zahl der Lithiumsubstituenten deutlich. Ja, der Betrag der Energieabsenkung war so groß, daß - falls die Daten stimmten - ein stabiles, isolierbares, tetralithiumsubstituiertes Tetraedranderivat durchaus möglich war (Abschnitt 1.2.6.1, Tab. 8).

In den folgenden Abschnitten sollen nun nach einer MO-Betrachtung des Tetrahedrons die Berechnungen, die an diesem Molekül durchgeführt wurden, im einzelnen vorgestellt werden. Ferner wird durch einen qualitativen Vergleich der substituierten B_4 - und C_4 -Tetraeder der Einfluß von Substituenten auf deren Stabilität diskutiert.

1.2.3 MO-Betrachtung des Tetraedrans

1.2.3.1 Tetraedran-Valenzorbitalschema

Das Tetraedron C_4H_4 kann man sich aus vier gleichen CH-Einheiten aufgebaut vorstellen.

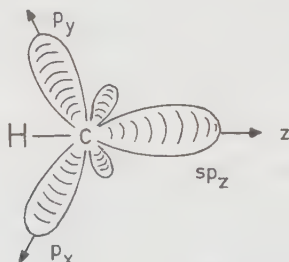


Abb. 12: Das radial sp -Hybrid-AO und die tangential p -AO's der CH-Einheit

Der Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen. Somit stehen dieser CH-Einheit noch drei Gerüstelektronen für den C_4 -Tetraeder zur Verfügung, wenn man annimmt, daß jede Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung anteilmäßig je ein Elektron des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs enthält, die zum C_4 -Gerüst keinen Beitrag leisten. Setzt man vier dieser Einheiten zum Tetraedran zusammen, so resultiert für das Kohlenstofftetraederskelett mit 12 Elektronen ein vollständig gefülltes Bindungsorbitalschema. Das Tetraedran besitzt eine "closed shell"-Elektronenkonfiguration (alle Elektronen sind gepaart und haben entgegengesetzten Spin).

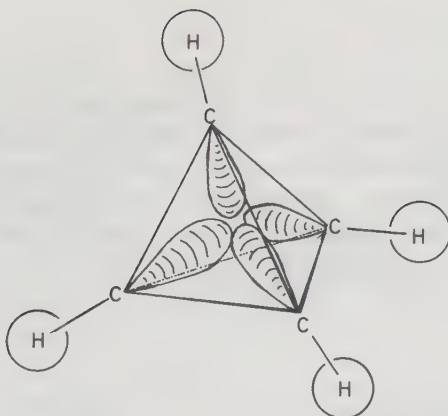


Abb. 13: Vier radial sp_3 -Hybridatomorbitale wurden zum C_4 -Grundskelett zusammengefügt

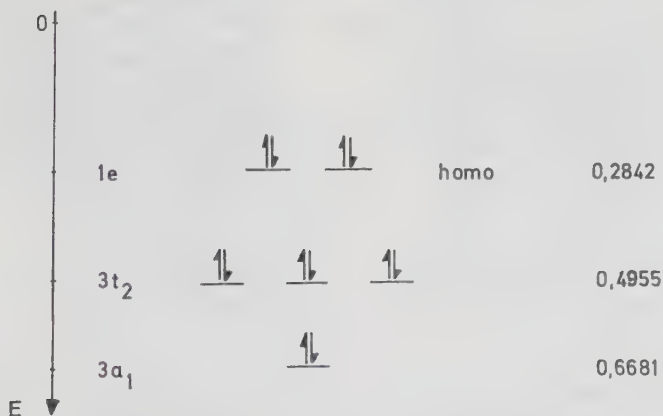


Abb. 14: Valenzorbitalschema des C_4 -Tetraeders (mit 12 Elektronen sind die Bindungsorbitale vollständig gefüllt) und MO-Energien (Hartrees) der besetzten Valenzorbitale (STO-3 G)

Mit E , T_2 und A_1 werden die Symmetrierassen ¹⁰⁹⁾ bezeichnet. Dabei bedeuten

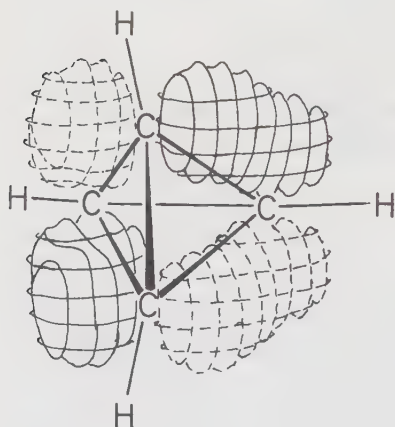
A Freiheitsgrade, symmetrisch zur Hauptachse (C_3) des Moleküls

E kennzeichnet eine zweifache und

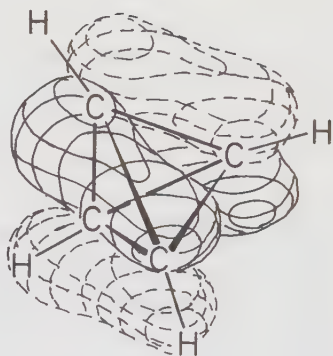
T eine dreifache Entartung.

1.2.3.2 Orbitalbilder des Tetraedrans

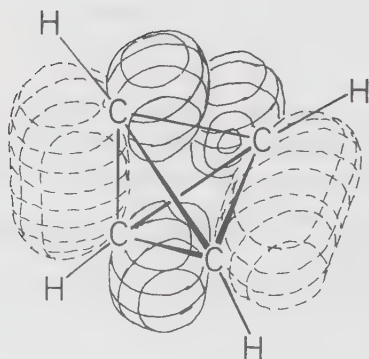
Die Orbitalbilder beruhen auf STO-3G-Berechnungen (opt. Geometrien). Das zur Ermittlung der Bilder notwendige Rechenprogramm wurde von W.L. Jorgensen geschrieben. Die Angaben zu den Bildern enthalten neben der Orbital-symmetrie die jeweiligen Orbitalenergien. Zum besseren Erkennen der Orbitalüberlappungsmöglichkeiten sind manche Bilder aus einem anderen Blickwinkel doppelt wiedergegeben.



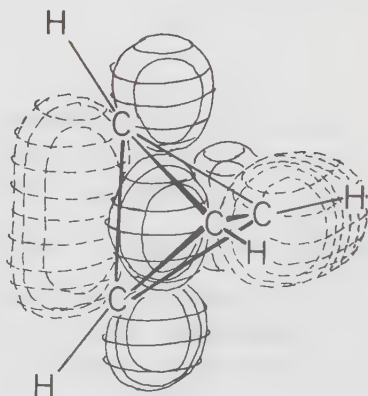
a) 1e 0.2842



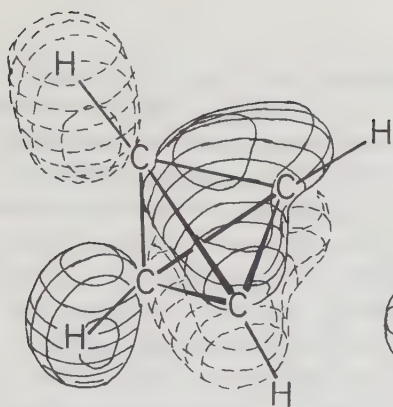
a') 1e 0.2842



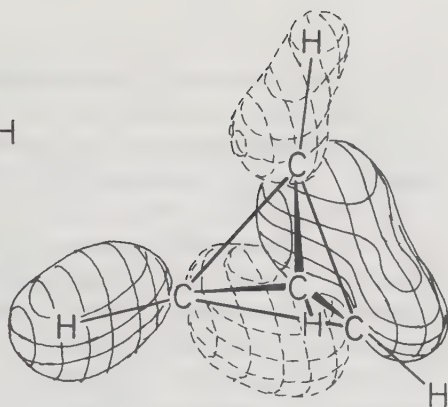
b) 1e 0.2842



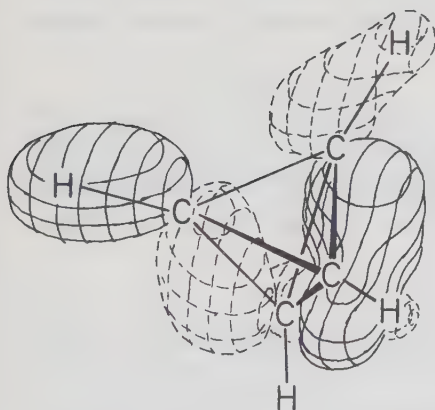
b') 1e 0.2842



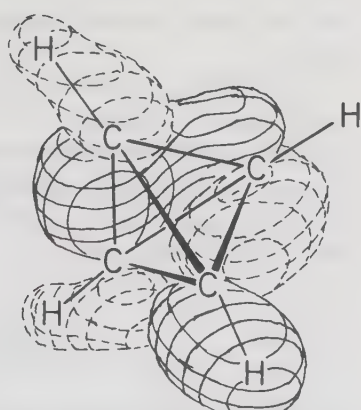
c) $3t_2$ 0.4955



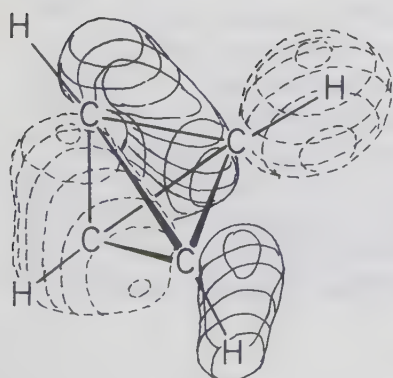
c') $3t_2$ 0.4955



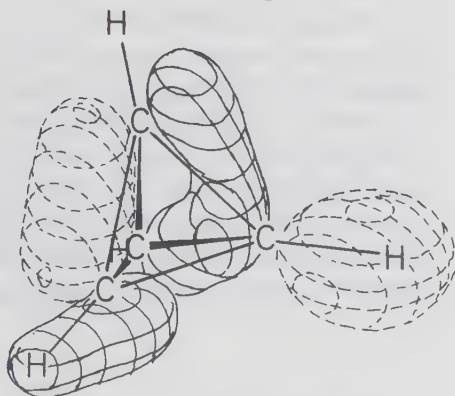
d) $3t_2$ 0.4955



d') $3t_2$ 0.4955



e) $3t_2$ 0.4955



e') $3t_2$ 0.4955

1.2.4 Berechnungen am C_4H_4 , dem Tetrahedran

Der Ausdruck Spannung wurde in den letzten Abschnitten bereits wiederholt gebraucht, so daß es angebracht ist, einige klare, in der Chemie verwendete Definitionen des Begriffs Spannung vorzustellen. Qualitativ gesehen bezeichnet man ein Molekül als gespannt, wenn strukturelle Grundzüge des Moleküls wie Bindungswinkel, Bindungslängen, Torsionswinkel usw. von ihren optimalen Werten abweichen. Oft wird auch durch ausgewählte funktionelle Einheiten wie nicht-lineare Kohlenstoff-Kohlenstoffeinfachbindungen und -dreifachbindungen, verdrehte olefinische Bindungen und nicht-planare Benzolringe die Spannung aufgezeigt. Allgemein ist die Spannung ein einfaches, erkennbares Problem, aber der Begriff wird relativ komplex und auch verwirrender, wenn quantitative Betrachtungen angestellt werden sollen, oder wenn Vergleiche zwischen äußerlich nicht verwandten Molekülen versucht werden.

In zwei Übersichtsartikeln ^{110, 111)} wird der Ursprung und die Natur der Spannung in organischen Molekülen erörtert. Zwei Definitionen werden herausgegriffen. Sie sollen einmal die Entwicklung des Begriffs Spannung deutlich machen und andererseits die Methode aufzeigen, durch die heute Spannungsenergien berechnet werden.

1.2.4.1 Geometrische Definition der Spannung

Diese klassische und älteste Definition wurde von Baeyer erarbeitet ¹¹²⁾. Sie bezeichnet Moleküle als gespannt, wenn ihre Bindungswinkel von den Standardwinkeln 180° , 120° und vom idealen Tetraederwinkel $109,471^\circ$ abweichen. Diese Winkelspannung steht beim Tetrahedran, das aus vier Dreiringen aufgebaut ist, für die Ringspannung. Da mit einem Bindungswinkel von 60° in den Dreiringen die Abweichung vom Tetraederwinkel sehr groß ist, ist für das Tetrahedran insgesamt eine hohe Ringspannung zu erwarten. Die Bindungsverhältnisse in Dreiringen wurden von Coulson und Moffitt ¹¹³⁾ und Walsh ¹¹⁴⁾ mit der Annahme von "Bent-Bond"-Modellen erklärt und bereits

zur Genüge untersucht. Durch das Überlappen der p-Orbitale außerhalb der Kohlenstoff-Verbindungslinien werden die resultierenden Bindungswinkel zwar aufgeweitet, sie bleiben aber in ihrem Wert doch noch erheblich unter dem des Tetraederwinkels.

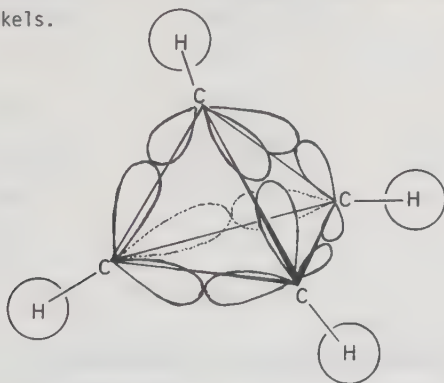


Abb. 15: Überlappung der "bent-bond"-Orbitale im C_4 -Tetraeder (schematisch)

Diese Definition erlaubt keine Erklärung elektronischer Effekte bzw. Einflüsse durch Substituenten auf das gespannte System.

1.2.4.2 Thermochemische Definition der Spannung

Eine andere gebräuchliche Definition der Spannung bzw. der Spannungsenergie entsteht aus dem Unterschied der Bildungswärmen untersuchter Verbindungen von den Werten, die man für spannungsfreie (durch Definition) Analoga erwarten durfte ^{115, 116}). Um Spannungsenergien berechnen zu können, mußte man deshalb in der Lage sein, die Bildungswärmen der spannungsfreien Analoga zu ermitteln. Man verwendete dabei zunächst die von Fränklin berechneten Werte der Gruppenincremente ¹¹⁷). Schleyer et al. ^{116a}) ermittelten aber neben Benson und Buss ^{116b, c}), daß diese Werte nicht für cyclische Systeme übernommen werden konnten. Sie bewiesen, daß die Incremente, die auf einer "single conformation"-Bildungswärme begründet waren, die einzigen Werte sind, die auf cyclische und polycyclische Systeme anwendbar sind.

Diese Gruppenincremente sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Gruppen	ΔH_f -Beitrag	kJ/mol
	Benson, Buss	Schleyer et al.
$-\text{CH}_3$	- 42.34	- 42.05
$-\text{CH}_2-$	- 20.59	- 21.46
$\equiv\text{CH}$	- 7.32	- 9.04
$>\text{C}<$	- 0.25	- 1.26

Tab. 2: Gruppenincremente spannungsfreier Moleküle ¹¹⁶⁾

1.2.4.3 Zusammenfassung der Berechnungen

Am Tetrahedran wurden bereits mehrere theoretische Studien ^{50, 54, 94, 118 - 121)} auf der Basis unterschiedlich entwickelter Ebenen bzw. Methoden erstellt. Ausgehend von elektrostatischen, rein empirischen, molekular mechanischen (MM)-Versuchen ¹²²⁾ über die semiempirische Maximum Overlap (MOA)-Methode ¹⁰⁵⁾ bis hin zu ab initio-SCF-CJ (self consistent field - configuration interaction)-Berechnungen wurde das Molekül als thermodynamisch instabiler als das Isomere Cyclobutadien ^{123, 124)} berechnet.

In den folgenden Tabellen sind zunächst die ermittelten Spannungsenergie-
werte für das Tetrahedran aufgrund unterschiedlicher Berechnungen aufgeführt
(Tab. 3). In der Tabelle 4 wird ein durch neuere Berechnungen ermittelter
Spannungsenergiewert des Tetrahedrans neben die einiger Drei- und Vier-
ringverbindungen gestellt, um eine qualitative Beurteilung der Größenord-
nungen der Spannungsenergien zu ermöglichen.

Molekül	Spannungsenergie	kcal/mol
	total	pro C-C-Bindung
	150.5 a)	25
	142.8 b)	23.8
	143.4 c)	23.9
	129 - 137 d)	21 - 23
	137 e)	23
	127 f)	21.3

Tab. 3: Durch unterschiedliche Berechnungen ermittelte Spannungsenergien des Tetraedrans

- a) Zitat 50
- b) Zitat 54
- c) Zitat 108, siehe auch Tab. 8
- d) Zitat 56
- e) Zitat 4 und M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw Hill, New York, 1969
- f) Zitat 111, die Werte beruhen auf neueren Berechnungen, begründet auf ΔH_f -Daten, die von 298° K auf 0° K korrigiert wurden ¹⁰⁷⁾ (Tab. 5, 6)

Molekül	Struktur	Spannungsenergie ^{b)} (kcal/mol)	
		total	pro C-C-Bindung
Tetrahedran		(127) ^{b)}	(21.3) ^{b)}
Cyclopropan		28	9.3
Cyclobutan		27	6.8
Bicyclobutan		63	13
Cyclobutadien		(55) ^{b) c)}	(14) ^{b) c)}

Tab. 4: Vergleich der Spannungsenergien ^{a)} (empirisch) ^{107, 116)}

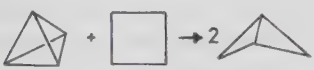
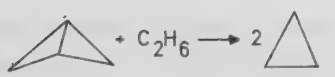
- a) Die Spannungsenergien basieren auf den Standard-Gruppen-äquivalenten ¹¹⁶⁾
- b) Die Werte beruhen auf ermittelten ΔH_f -Werten aus Tab. 5. Ebenso die Werte in Klammern, für die keine experimentellen Vergleichsdaten existieren.
- c) Die Werte basieren auf den Kekulé-Valenzisomeren  $\rightleftharpoons$ 

In Verbindung mit der thermochemischen Definition der Spannung des letzten Abschnitts wird für das Tetrahedran, einem Molekül, das aus vier Methin-gruppen zusammengesetzt ist, eine Spannungsenergie von 127 - 137 kcal/mol

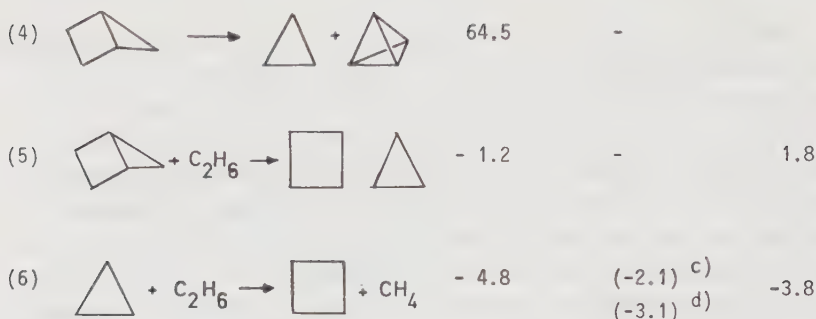
oder 21 - 23 kcal/mol pro Gerüst-Kohlenstoff-Bindung je nach Rechenmethode ermittelt.

Die relative Genauigkeit der ab initio-MO-Berechnungen bei der Untersuchung von Moleküleigenschaften wurde bereits früher vorgestellt^{125 - 127}). In Abhängigkeit der einsetzbaren Basissätze ("minimal" STO-3G oder "split-valence" 4-31G-Basissätze^{125, 126}) erhält man etwas unterschiedliche Genauigkeiten in den ermittelten Geometrien untersuchter Systeme. Ebenso erwiesen sich die ermittelten Energien bzw. Bildungswärmen gespannter Systeme, die aus geeigneten hypothetischen Reaktionen bzw. Bildungswärmen errechnet werden, als vom Basissatz und vom Reaktionstyp abhängig. So liefert für eine isodesmische Reaktion¹⁰⁷), bei der die Zahl der Bindungen formal gleich bleibt, die 4-31G-Berechnung Werte mit einer Genauigkeit von ± 5 kcal/mol, wenn in diese Reaktion spannungsfreie Spezies mit einbezogen werden. Sollen gespannte Systeme mit der selben Genauigkeit untersucht werden, so erfordert dies 6-31G*-Berechnungen¹²⁸). Zur Ermittlung der Bildungswärmen werden in diesen Verfahren Moleküle mit ähnlichen Gesamtspannungsenergien in einer Reaktionsgleichung formal gegeneinander ausgeglichen und z. B. aus den folgenden isodesmischen Reaktionen gewonnen.

Isodesmische Reaktion

	$\Delta H_f (0^\circ \text{K}) \text{ (kcal/mol)}$		experimentell ^{b)}
	berechnet ^{a)}		
	4-31G	6-31G*	
(1) 	-25.3	(-30.7) ^{d)}	
(2) 	29.8 ^{c)} 25.3 ^{d)}	(30.7) ^{d)}	
(3) 	-15.7	(-10.0) ^{c)} (-11.4) ^{d)}	-5,9

Fortsetzung der Tabelle:



Tab. 5: Isodesmische Reaktionen für gespannte Systeme ¹⁰⁷⁾

- a) Die Werte basieren auf ab initio-Berechnungen der Totalenergien (Tab. 6). Die Werte auf der Basis von 6-31G*-Berechnungen stehen in Klammern.
- b) Die Werte beruhen auf semiempirischen (MINDO/3) ΔH_f -Bestimmungen ^{129, 130)} (siehe auch Tab. 6).
- c) Zitat 56
- d) Totalenergien in Zitat 51

Die ab initio-Energie für die isodesmische Reaktion (1) führt zusammen mit bekannten thermochemischen Werten des Cyclobutans und des Bicyclobutans zu einem rechnerisch bestimmten Wert von 131.7 kcal/mol (6-31G*) für die Bildungswärme ΔH_f (bei 0°) des Tetrahedrans. Dies ist annähernd der gleiche Wert, der für die Spannungsenergie ⁵⁶⁾ (Tab. 3, 4) erhalten wurde. Durch MINDO/3-Rechnungen wurde für ΔH_f (0°) ein Wert von 128 kcal/mol ermittelt ^{129, 130)}.

Für die Bildungswärmen der Reaktionen (2) und (4) erhielt man Werte von 29.8 und 64.5 kcal/mol (4-31G) ⁵⁶⁾. Der erste Wert von 29.8 kcal/mol ergab

in Verbindung mit den bekannten Bildungswärmen von Cyclobutadien (12.5 kcal/mol) ^{4, 56)} und Bicyclobutan (56.0 kcal/mol) ^{4, 56)} für ΔH_f einen Wert von 129.3 (kcal). Die Reaktionswärme von Gleichung (4) und die Bildungswärme von Cyclopropan (16.8 kcal/mol) und Bicyclopentan (53 kcal/mol) ^{4, 56)} lieferten zusammen eine Bildungswärme für Tetrahedran von 136.9 (kcal/mol) ^{4, 56)}. Der nur geringe Unterschied von 6.1 kcal/mol zwischen den beiden unabhängigen thermochemischen Cyclen, die beide die Bildungswärme für das Tetrahedran enthalten, liegt in der Größenordnung, die gewöhnlich für solche Untersuchungen gefunden wird ¹⁰⁷⁾. Daneben stimmen die Werte der Tetrahedranbildungswärmen von 129 und 127 kcal/mol mit dem semiempirischen MINDO/3-Wert von 135.2 kcal/mol von Baird ⁵⁴⁾ gut überein. 4-31G-Berechnungen erlauben einen groben Energievergleich zwischen den einzelnen stark gespannten Molekülen. Bemerkt sei aber, daß die 4-31G-Untersuchungen für das Anwachsen der Spannungsenergie beim Verbinden von Drei- und Vierringen systematisch zu hohe Werte anzeigen. So ist z. B. die Spannungsenergie des Bicyclobutans, verglichen mit der von zwei Cyclopropanmolekülen, etwa um 10 kcal/mol zu groß. 6-31G*-Berechnungen vermindern diesen Unterschied auf etwa 4 kcal/mol (Gleichung 3, Tabelle 5) ¹³¹⁾.

Die in den Tabellen 4 und 5 aufgelisteten Werte für Spannungs- und Reaktionsenergien errechnete man mit den vorher ermittelten Energiewerten für Totalenergie, Bildungswärme und Nullpunktsenergie der entsprechenden Systeme. In Fällen, in denen keine experimentellen Energiedaten zur Verfügung standen, ermittelte man die Werte im voraus durch MINDO/3-Berechnungen ^{121, 129, 130)}. Soweit möglich, wurden unterschiedliche Rechenmethoden (MINDO/3 und ab initio) vergleichend gegenübergestellt (ΔH_f -Werte).

Molekül	Struktur	Totalenergie ^{a)}		Experimentelle Werte	
		4-31 G	6-31 G*	Nullpunktsenergie ^{b)} (Hartrees)	ΔH_f (0°K) ^{b)} (kcal/mol)
Tetrahedran		- 153.3414 ^{c)}	- 153.5974	(0.060) ^{d)}	(128) ^{e)} { 131.7) ^{e')}
Cyclobuta- dien	1. 	(RHF) - 153.4130 ^{f)}	—	(0.060) ^{d)}	102 ^{e)}
	2. 	(RHF) - 153.4085 ^{f)}	- 153.6408	(0.060) ^{d)}	96 ^{e)} (118.8) ^{e')}
Bicyclobutan		- 154.6237	- 154.8705	0.0831 ^{g)}	56 ^{h)}
Cyclopropan		- 116.8835	- 117.0077	0.0788	16.8
Cyclobutan		- 155.8668 ⁱ⁾	- 156.0974	0.1068 ^{j)}	12.5 ^{k)}

Tab. 6: Energiewerte für einige gespannte Systeme

a) Die Berechnungen basieren auf STO-3G oder 4-31G Geometrien 51, 131 - 133, 137, 138).

b) Die Werte wurden von 298 K auf 0° K korrigiert ¹⁰⁷⁾, nicht k).

c) Zitat ⁵⁶⁾

d) bestimmt durch Extrapolation bekannter Werte

e) MINDO/3-Berechnung ^{129, 130)}; e') ab initio (6-31G an STO-3G Geom.), Zitat ¹⁶⁹⁾

f) Unter Benutzung des Computerprogramms von W.J. Hunt ¹³⁴⁾ Geometrien: 4-31G-Berechnungen ¹²⁷⁾

- g) Zitat 135)
- h) Zitat 136)
- i) Basiert auf einer korrigierten Geometrie:
C-C = 1.548 Å, C-H = 1.09 Å, 4-31G-Berechnungen des
Dihedralwinkels und der Bindungswinkel, Zitat 137),
Totalenergie in Zitat 4) basiert auf einer fehlerhaften
Geometrie.
- j) Zitat 139)
- k) Zitat 116) 25°C

Von Buenker und Peyerimhoff⁴²⁾ und von Schulman und Venanzi⁵⁶⁾ wurden sorgfältige ab initio-Berechnungen durchgeführt, um die elektronische Struktur des Tetraedrans zu bestimmen. Die berechneten Geometrien (STO-3G) in der nachstehenden Tabelle 7 stehen in gutem Einklang mit experimentellen Werten, soweit solche vorhanden sind.

Die ab initio-SCF-Methode mit einer "extended Gaussian 4-31G Basis" ermittelte die Bindungslängen innerhalb einer Genauigkeit von 0.01 Å¹³²⁾, wobei die STO-3G-Basis gute Übereinstimmung sogar bei stark gespannten Molekülen gewährleistet.

Molekül	C-C-Abstand (Å)				H-C-C-Winkel		Dihedralwinkel des C-Gerüsts	
	(exp.) ^{a)}		berechnet		ber.	(exp.)	ber.	(exp.)
			STO-3G	4-31G				
 b)	(-)	1.472	1.482	-	144.7	-	70.5	(-)
 c)	(1.497) ^{c)}	1.469	-	-	135.0	(128.3)	117	(121.7)
H-C-H-Winkel								
 d)	(1.548) ^{d)}	1.553	1.554	1.547	108.5	(110.0)	15	(27 ^{e)} , 35 ^{f)})
 g)	(1.510) ^{g)}	1.502	1.507	-	113.8	(115.1)	-	(-)

Tab. 7: Berechnete STO-3G Geometrien (für das Tetrahedran auch 4-31G-Rechnung)

a) experimentelle Werte stehen in Klammern

b) Zitat 56); c) Zitate 51, 131); d) Zitate 137, 140, 141);

e) Zitat 142); f) Zitat 143); g) Zitate 133, 138)

Die theoretischen Studien wiesen das Tetrahedran als ein sehr gespanntes Molekül aus, das thermodynamisch weniger stabil ist, als das in Matrix faßbare Cyclobutadien^{123, 124)}. Ob aber das Tetrahedran C_4H_4 auf der achtatomigen Potentialenergiefläche ein Minimum darstellt, darüber stellten erst Schulman und Venanzi⁵⁶⁾ entsprechende Untersuchungen an. Ihre Rechnungen, gegründet auf einer minimalen STO-3G-Basis¹⁴⁴⁾ und einer 4-31G-Basis¹⁴⁵⁾, zeigten schließlich, daß das Tetrahedran in der Tat ein lokales Minimum auf der Energiefläche ist. Das sich anschließende Problem war, zu untersuchen, ob das Potentialminimum tief genug ist, daß es die Isolierung oder wenigstens einen spektroskopischen Nachweis dieser Verbindung erlaubte. Dieses Problem erweist sich allerdings als so vielschichtig und kompliziert, daß darauf noch keine definitive Antwort gegeben werden kann. Ein nicht minder schwieriges Problem ist die Untersuchung der Energiebilanz der Spaltung einer C-C-Einfachbindung im Tetrahedran. Die konzertierte Um-

wandlung des Tetrahedrans in Cyclobutadien und der Rückschritt in zwei Moleküle Acetylen sind zwei exotherme Vorgänge ⁵⁶⁾ (mit 23,0 kcal/mol durch 6-31G*-Untersuchungen an ST0-3G opt. Geometrien berechnet ¹⁸³⁾). Beide Vorgänge sind mit Energiebarrieren behaftet, deren Größe noch nicht bekannt ist. Der Vorgang der Bindungsspaltung im Tetrahedran ist nicht symmetrieabhängig. Die Bestimmung dieser Energiebarriere ist ebenfalls ein schwieriges rechnerisches Problem, das letztlich noch nicht gelöst ist. Im folgenden Abschnitt wird auf dieses Problem kurz eingegangen.

1.2.5 Qualitative Betrachtung der Spannung im Tetrahedran

1.2.5.1 Zerfallschema des Tetrahedrans

Eine hohe Ringspannung des Tetrahedrans war das ermittelte Ergebnis aller theoretischer Untersuchungen an dieser Verbindung. Sie sieht man als die treibende Kraft für den Zerfall eines möglicherweise gebildeten Tetrahedrans bei solchen Versuchen ^{33 - 35)}, bei denen aus dem Markierungsmuster von Acetylen, die als Spaltprodukte auftreten, Rückschlüsse auf das Vorliegen einer Tetrahedranzwischenstufe gezogen werden. Den Zerfall in Acetylene erklärt man mit Hilfe des folgenden Reaktionsmodells ^{39 - 41, 14)} (siehe auch Abb. 16):

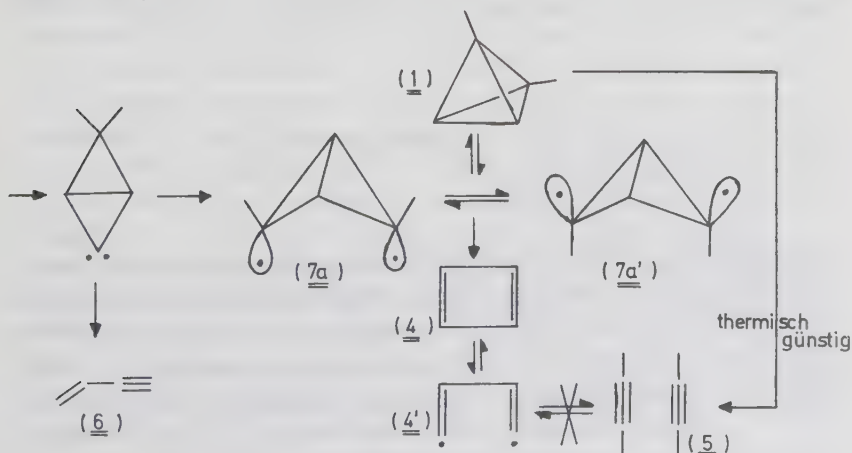
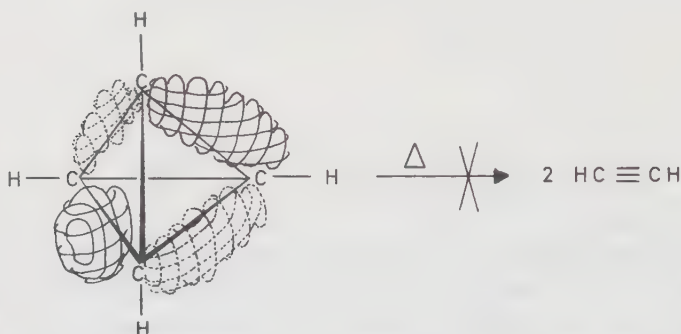


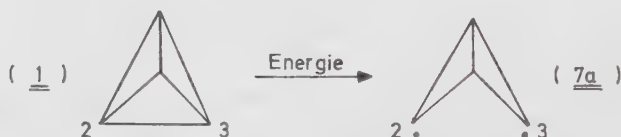
Abb. 16: Tetrahedranzerfallschema

Von besonderem Interesse ist dabei die Frage nach der Stabilität des Tetrahedrans C_4H_4 gegenüber zwei Acetylenmolekülen. Die direkte, konzentrierte Umwandlung von (1) in Cyclobutadien (4) und dessen Disproportionierung in zwei Moleküle Acetylen ist nach Woodward und Hoffmann orbitalsymmetrieverboten^{14, 147}), die photochemische Zersetzung bzw. die homolytische Spaltung einer Tetrahedran C-C-Einfachbindung in ein Bicyclobutyldiradikal (7a) ist es dagegen nicht^{38, 148}).



homo - Tetrahedranorbitale (E-Typ)

Man konzentrierte sich deshalb im wesentlichen auf die Untersuchung der Energie, die nötig ist, um eine solche Einzelbindung zu brechen^{56, 129}).



Eine umfassende und definitive Antwort konnte auf diese Problemstellung noch nicht gegeben werden, aber die durchgeführten Berechnungen zeigen das wahrscheinliche Vorliegen einer Energiebarriere an. Ab initio-CJ-Berechnungen auf der 4-31G-Basis ermittelten einen Wert von 18 kcal/mol für diesen Prozeß, oder anders ausgedrückt, um die C_2-C_3 -Bindung von 1.472 Å auf 1.812 Å zu strecken, werden ca. 18 kcal/mol benötigt⁵⁶). MINDO/3-Rechnungen ergaben für diese Barriere einen Wert von 11 kcal/mol¹²⁹).

1.2.5.2 Vergleich der $B_4H_4^-$, $C_4H_4^-$, $B_4Cl_4^-$ und C_4X_4 -Moleküle Ein elektronischer und ein MO-Vergleich

Zwei Fragen, deren Beantwortung Aufgabe dieses Kapitels sein soll, seien an den Anfang des Abschnitts gestellt, nämlich:

Warum ist das tetraedrische Tetrabortetrachlorid B_4Cl_4 stabil, ein Tetrahedran C_4H_4 dagegen nicht?

Was kann aus der Stabilitätsbetrachtung des B_4Cl_4 für ein C_4X_4 abgeleitet werden, um eventuell eine Stabilisierung der Tetrahedranstruktur zu erreichen?

- a) Bor: Das Bor, ein Atom mit nur drei Außenelektronen, kann in seinem Gitter nur drei klassische Atombindungen zu drei gleichen Nachbarn ausbilden. Es erreicht dabei nur ein Elektronensextett, also keine stabile Achterschale. Durch Zusammenlagerung der für sich alleine instabilen B_4 -Tetraeder zu Ikosaedereinheiten, die untereinander durch normale σ -Bindungen verknüpft sind, und durch Delokalisierung der Bindungselektronen in den Bortetraedern, d. h. durch Ausbildung von Mehrzentrenbindungen innerhalb der Ikosaeder, erreicht das Bor ein sehr stabiles Gitter¹⁴⁹⁾.
- b) B_4H_4 : Sowohl für das hypothetische Borhydrid B_4H_4 wie auch für das Tetrabortetrachlorid B_4Cl_4 ^{63, 64)} gilt das oben Gesagte ebenfalls. Sie sind Elektronenmangelverbindungen¹⁵⁰⁾ in dem Sinn, daß sie mehr Bindungen, d. h. Kontaktpunkte zwischen benachbarten, kovalent gebundenen Atomen enthalten als Elektronenpaare. Um die Bindungsverhältnisse im Sinne lokalisierter Bindungen beschreiben zu können, mußte man das Modell der Mehrzentrenbindung zu Hilfe nehmen. Nachdem von Longuet-Higgins¹⁵¹⁾ die Tauglichkeit der Mehrzentrenbindung zur Beschreibung der Bindung in einfachen Boranen gefunden wurde, verwendete man sie bald zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Elektronenmangelverbindungen überhaupt¹⁵²⁾. Mit Lipscomb's Vorstellung der lokalisierten Bindungen in Boranen^{152 - 154)} konnten die Verhältnisse quantitativ vernünftiger erklärt werden, eine qualitative Anwendung dieser Bindungsschemata erwies sich da-

gegen als weniger zufriedenstellend. Für eine Reihe symmetrischer Spezies wie etwa den polyedrischen closo-Borananionen $B_n H_n^{2-}$ oder bei verwandten Carboranen konnte nämlich mit der Anwendung von Zwei- und Dreizentrenbindungen zur Bindungsbeschreibung nur eine schlechte Übereinstimmung mit Strukturen bekannter Verbindungen erzielt werden, oder sie führten sogar zu anderen als den tatsächlich gefundenen Verbindungen.

Die Mängel dieser Bindungsvorstellungen konnten schließlich dadurch vermieden werden, daß den Gerüstbindungselektronenpaaren keine lokalisierten Bindungen zugewiesen wurden, sondern man lediglich ihre Anzahl mit der Zahl der Gerüstmolekülorbitale verglich (155, 156).

Verfährt man nach diesem Schema, so kann man sich $B_4 H_4$ aus vier BH-Einheiten zusammengesetzt denken (vergleiche auch C-H-Einheit, Abb. 12).

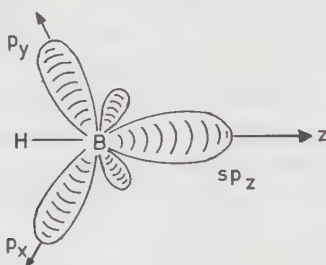


Abb. 17: Das radial orientierte sp-Hybrid AO und die tangential p-AO's der BH-Einheit

Dieser BH-Einheit stehen noch zwei Valenzelektronen zur Verfügung, wenn man annimmt, daß jede B-H-Bindung anteilmäßig ein Elektron vom Bor und eines vom Wasserstoff enthält. Der tetraedrische Borkäfig würde also durch acht Elektronen zusammengehalten. Das ist gerade die richtige Anzahl von Elektronen, die zur Ausbildung vier geschlossener Dreizentren-BBB-Bindungen in jeder Tetraederfläche benötigt wird. Aber es sind zwei Elektronenpaare zu wenig, um für jede Tetraederecke ein Elektronenpaar für eine Zweizentren-Valenz-bondbeschreibung zur Verfügung stellen zu können. Dem Borhydrid $B_4 H_4$ stehen also vier Elektronen zu wenig zur Verfü-

gung, als für das Tetraeder gefordert wird - B_4H_4 ist eine instabile, nicht existente Verbindung (152, 155).

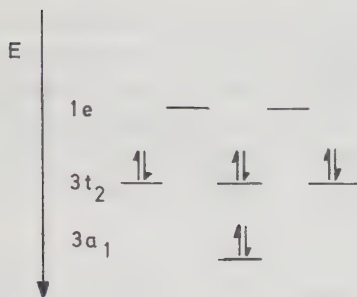


Abb. 18: Valenzorbitalschema
des B_4 -Tetraeders im
 B_4H_4

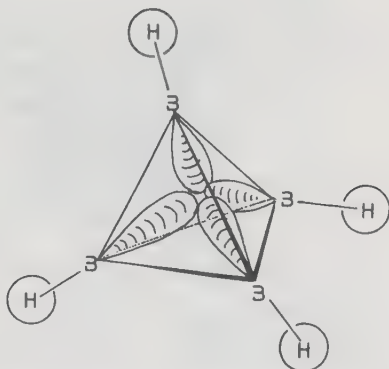


Abb. 19: radial sp -Hybrid-AO's des
 B_4H_4 -Tetraeders (zum Tetra-
edermittelpunkt gerichtet)
Darst. des $3a_1$ -Orbitals

- c) B_4Cl_4 : Für den B_4 -Tetraeder des Tetrabortetrachlorids gilt das für das Borhydrid B_4H_4 Gesagte entsprechend. In einer MO-Betrachtung (157, 158) ergeben die 12 Bor-Atomorbitale, die zur Bindung im B_4 -Gerüst zur Verfügung stehen, formal sechs bindende und sechs antibindende Orbitale. Das Bild des Tetraeders (Abb. 18, 19) zeigt aber, daß das neutrale Molekül vier Elektronen zu wenig zur Verfügung hat. Im B_4Cl_4 resultieren jetzt aber zwei von den sechs Valenzorbitalen alleine aus der Wechselwirkung zwischen $2p$ -Bororbitalen mit gefüllten $3p$ -Orbitalen der endständigen Chloratome. Die p -Orbitale des Bor, rechtwinklig zur C_3 -Hauptachse (entspricht der $B-B$ -Bindungsachse), sind dazu in passender Weise zu den Chlor- p -Orbitalen orientiert, so daß es zu einer Rückbindung, d.h. zu einer Rückkoordinierung von Elektronen von den Chloratomen in den B_4 -Tetraeder kommt (159). Dementsprechend ist ein neutrales, stabiles B_4Cl_4 im Gegensatz zu einem neutralen B_4H_4 verständlich.

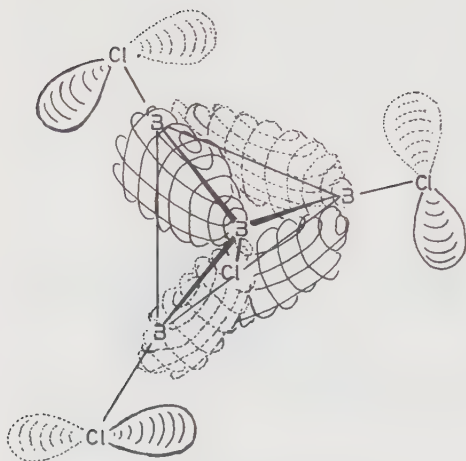


Abb. 20: Wechselwirkung der p-Orbitale (homo) des B_4 -Tetraeders mit den besetzten p-Orbitalen des Chlors

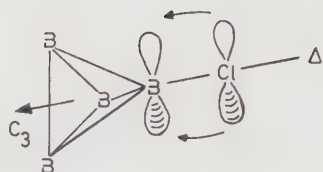


Abb. 21: Schematische Darstellung der Rückkoordinierung von Elektronen in den B_4 -Tetraeder¹⁵⁹⁾

- d) C_4H_4 : Das Valenzmodell des Tetrahedrans wurde bereits in Abschnitt 1.2.3.1 diskutiert. Es sei hier lediglich wiederholt, daß der C_4 -Tetraeder im Gegensatz zum Bortetraeder ein gefülltes Bindungsorbitalschema besitzt (closed shell). Man sollte jetzt also einen stabilen Kohlenstofftetraeder, d. h. ein isolierbares Tetrahedran erwarten können. Nun tritt aber, verglichen mit dem B_4Cl_4 , einer Elektronenmangelverbindung, der entgegengesetzte Fall ein, daß durch die hohe Elektronendichte im Tetraeder die Verbindung destabilisiert wird. Stabilisierungsmöglichkeiten gibt es im Fall des C_4H_4 durch das Fehlen entsprechender p-Orbital-Wechselwirkungsmöglichkeiten nicht. Aufgrund beider Kriterien, nämlich dem elektronenreichen Tetraeder C_4 und der stark gespannten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, resultiert insgesamt eine instabile tetraedrische C_4H_4 -Verbindung.

e) C_4X_4 : Die Antwort auf die Frage nach der Stabilisierungsmöglichkeit des Tetrahedrans zeichnet sich nach dem Vergleich der $B_4Cl_4^-$ und C_4H_4 -Moleküle bereits ab. Ein Substituent mit entgegengesetzten Eigenschaften des Chlors im B_4Cl_4 , d. h. mit elektronenziehendem Charakter, sollte die Elektronendichte im Kohlenstofftetraeder vermindern und so diesen Nachteil wettmachen. Substituenten vom Typ eines π -Acceptors und σ -Donators wie z. B. das Lithium sollten aufgrund ihrer unbesetzten p-Orbitale einen solchen Effekt ermöglichen. Bei geeigneter Orbital-symmetrie wird ein Elektronentransfer durch die Wechselwirkung entsprechender Orbitale in Richtung dieser leeren p-Orbitale möglich.

Das Lithium schien uns, gestützt auf MO-Überlegungen und auf Rechenergebnisse, geeignet, den Syntheseweg zu einem Tetralithium-Tetrahedran C_4Li_4 zu ermöglichen.

1.2.6 Tetralithiumtetrahedran C_4Li_4

Das Lithium hat nur ein Valenzelektron, bringt aber als Element der zweiten Periode nicht besetzte p-Orbitale mit in die Verbindung ein. In der Abb. 22 wird die Wechselwirkungsmöglichkeit der obersten besetzten Orbitale (homo) des C_4 -Tetraeders (vom Symmetrietyp E) mit den leeren p-Orbitalen des Substituenten Lithium dargestellt.

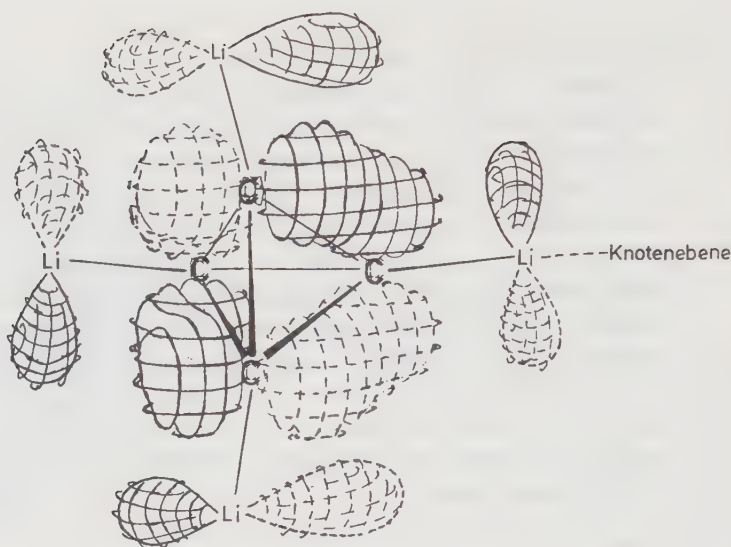


Abb. 22: Wechselwirkungsmöglichkeit der obersten besetzten Orbitale des Tetraeders mit den unbesetzten p-Orbitalen des Lithiums

Wegen der guten Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen aufgrund der "passenden" Symmetrie der Orbitale und wegen des Elektronengefalles resultiert ein Elektronenabzug aus dem Tetraeder zum Substituenten hin.

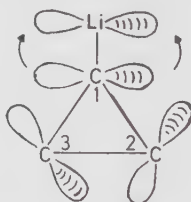


Abb. 23: Schematische Darstellung des Elektronenabzugs durch nichtbesetzte p-Orbitale des Lithium aus den homo-Orbitalen des Kohlenstoffdreirings

Dies hat zur Folge, daß die bindende Wechselwirkung im Dreiring etwas geschwächt und die Bindung etwas länger wird. Gleichzeitig wird aber durch den Elektronenabzug die Bindung C_2-C_3 kürzer, sie wird weniger antibindend (163, 166, 167). Bestätigt wird diese Überlegung durch die Ergebnisse vieler

experimenteller Untersuchungen an substituierten Dreiringen^{160 - 165}): Dreiringe werden durch π -Acceptoren stabilisiert bzw. ihre Bildung wird begünstigt.

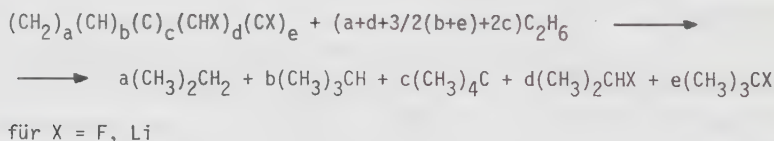
Der Kohlenstofftetraeder müßte also insgesamt durch die vier Lithiumsubstituenten eine Stabilisierung erfahren. Durchgeführte theoretische Untersuchungen sollen nun einen Eindruck über die Größe des Stabilisierungseffektes vermitteln.

1.2.6.1 Theoretische Untersuchungen am Tetralithiumtetrahedran C_4Li_4

Die Methodik dieser Berechnungen wurde bereits in Abschnitt 1.2.4.3 angedeutet, doch soll hier näher darauf eingegangen werden. J.D. Dill¹⁰⁸) stellte zunächst über dieses Problem Berechnungen an. Er untersuchte den Substituenteneinfluß von Lithium (π -Acceptor) und Fluor (π -Donator) an mehreren kleinen Ringsystemen. Zur Bestimmung der Spannungsenergie war ein Verfahrensschema nötig, das klar definiert und auf die untersuchten Systeme anwendbar war. Es sollte außerdem nur die Auswirkung der Substituenten auf die Spannungsenergien beachten und stabilisierende Bindungswechselwirkungen eliminieren^{116a, c, 168}). In diesem Rechenschema werden gespannte Systeme mit einem Satz spannungsfreier Moleküle verglichen. Dazu schreibt man zunächst eine "group separation reaction" und untersucht anschließend die Energiebilanz dieser Gleichung. Diese hypothetische Reaktion vergleicht das gespannte Ringsystem mit seinen aufgespaltenen Bestandteilen, wobei sie mit acyclischen, spannungsfreien Molekülen ausgeglichen wird, so daß beide Seiten der Gleichung dieselbe Anzahl CH_5 -, CH_2 - und CH - bzw. CHX -Gruppen enthalten. Die Energie dieser Reaktion wird gewöhnlich aus einem Additionsverfahren der Gruppenincentments abgeleitet.

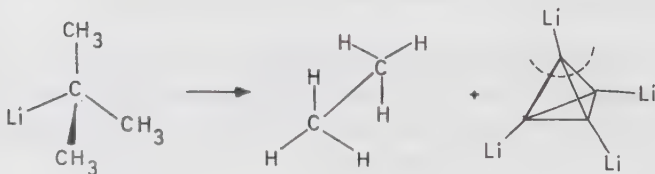
Der Energieunterschied zwischen beiden Seiten, die "group separation energy", ist nun der Betrag, um den die Energie des gespannten Systems die Energie aus der Summe seiner Gruppen übersteigt, nämlich die Spannungsenergie.

Diese Group-Separation-Reaktion ist für die theoretische Berechnung der Spannungsenergie gut geeignet, da keine experimentellen Gruppenincrementwerte (z. B. Bildungswärmen) erforderlich sind. Außerdem ist sie eine isodesmische Reaktion ¹⁰⁷⁾, in der die Zahl der Bindungen eines gegebenen Formeltyps zwar beibehalten werden, die aber in ihrer Beziehung zueinander geändert werden, so daß sie das gegenseitige Abwägen der theoretischen Gruppenincrementwerte gut ermöglicht. Unglücklicherweise standen keine Vergleichsdaten von entsprechend substituierten Ringsystemen zur Verfügung. Die aus mehreren Datenübersichtsbänden 111, 116, 169, 170) erhaltenen Werte stammten fast ausschließlich von Ringen, die mit den nur schwach wechselwirkenden Methylgruppen substituiert waren. Die von Dill ¹⁰⁸⁾ errechneten Daten der kleinen Ringsysteme Cyclopropan, Cyclobutan, Bicyclobutan, Tetrahedran usw., substituiert mit den stark wechselwirkenden Lithium- oder Fluoratomen, haben also keine experimentellen Analoga. Trotzdem zeigen die unter Verwendung der Standard MO-Methoden ¹⁰⁸⁾ errechneten Ergebnisse in Tabelle 8 den erhofften und erwarteten Trend. Die "group separation energies" (STO-3G) und die in der Tabelle 8 aufgeführten Spannungsenergien entsprechen einander. Die Spannungsenergie wurde dabei mit Hilfe der folgenden allgemeinen isodesmischen Reaktionsgleichung ermittelt:

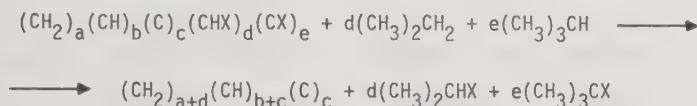


Für das Tetralithiumtetrahedran ermittelte man demnach die Spannung nach folgendem System:

$$\Delta H_f - 4(CLi) = S \quad (\text{Spannung})$$



Die ermittelten theoretischen Spannungsenergiewerte wurden korrigiert. Da die ΔH_f -Werte nicht auf experimentelle Daten bezogen waren, sondern durch die nachstehende allgemeine Stabilisierungsreaktion ermittelt wurden ¹⁰⁸⁾, entstand in den Ergebnissen der Ringspannung eine systematische Abweichung für substituierte und nicht substituierte Ringe.



X = H, F, Li

Dieser systematische Fehler wurde korrigiert, indem man bei den unsubstituierten Spezies, für die experimentelle Daten bekannt waren, diese experimentellen Energiewerte von den theoretisch ermittelten Werten subtrahierte. Dieser Energiedifferenzbetrag wurde von den errechneten Spannungswerten der Lithium- oder Fluorsubstituierten Ringe abgezogen und so der korrigierte Spannungsenergiebetrag ermittelt.

Molekül	Totalenergie ^{a)}		ΔH_f ^{b)} (298° K)	Spannungsenergie ^{c)}	
	STO-3G- Standard-Geom.	STO-3G- opt. Geometrie		STO-3G	korrigiert
C_2H_6 ^{d,e)}	- 78.30362	- 78.30618 ^{e')}	-20.24 ^{m,n)}		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$	- 84.99118	- 84.99605 ^{e'')}	+36.9 ^{o)}		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	-175.75114	-175.75324 ^{e''')}	-62.5 ^{p)}		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ^{f)}	-116.88586	-116.88640 ^{f')}	-24.83 ⁿ⁾		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHLi}$	-123.56834		+35.4 ^{q)}		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHF}$	-214.33545	-214.33694 ^{f''')}	-69.4 ⁿ⁾		
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ ^{g)}	-155.46516		-32.41 ⁿ⁾		
$(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$	-162.14389 ^{h)}		+30.2 ^{r)}		
$(\text{CH}_3)_3\text{CF}$	-252.91752	-252.91851 ^{g')}	-82.0 ^{p)}		

Fortsetzung der Tabelle

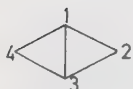
$(\text{CH}_3)_4\text{C}^{\text{i})}$ -194.03460

-40.27ⁿ⁾



Cyclo-
propan j)

1-Li	-115.66554	-115.66616 ^{j)}	12.73 ^{q)}	50.9	26.5
1,1-Li ₂	-122.36079	-122.36459 ^{j)}	64,95	42.9	18.5
1,2-Li ₂	-129.03751	-129.07126 ^{j)}			
1,2-Li ₂	-129.04103		-126.6	44.3	19.9
1-F	-213.11682		- 32.89	49.9	25.5
1,2-F ₂	-310.56436		- 76.17	51.2	26.7
1,2,3-F ₃	-408.00802		-117,02	54.9	30.5



Bicyclo-
butan k)

2-Li	-152.99855		51,90 ^{q)}	116.3	65.2
1-Li	-159.69932		100.66	104.9	53.7
1-Li	-159.71709		89.53	91.4	40.2
2,4-Li ₂	-166.39601		151.98	95.9	44.8
1,2-Li ₂	-166.40432		146.78	88.4	37.2
1,3-Li ₂	-166.42236		135.49	74,7	23.6
2-F	-250.45045		5.89	114.9	63.7
1-F	-250.45080		2.38	116.4	65.3
2,4-F ₂	-347.90083		- 39.17	114.4	63.3
1,2-F ₂	-347.90031		- 42.14	116.5	65.3
1,3-F ₂	-347.89927		- 44.77	118.8	67.7
1,2,3,4-F ₄	-542.79194		-129.82	122.9	71.8

Fortsetzung der Tabelle



Tetra- hedran ¹⁾	-151.70655	135.20 ^{s)}	208.6	143.4
1-Li	-158.44450	160.65	171.4	106.2
1,2-Li ₂	-165.17172	192.84	141.0	75.8
1,2,3-Li ₃	-171.89211	229.30	114.8	49.7
1,2,3,4-Li ₄ ^{t)}	-178.60789	268.55	91.6 ^{t)}	26.3
	-176.63982 (opt.Geom.-STO-3G ¹⁷¹⁾	67.1 (opt.Geom.-STO-3G ¹⁷¹⁾		
1-F	-249.15350	89.01	212.0	146.8
1,2-F ₂	-346.59961	43.34	215.9	150.7
1,2,3-F ₃	-444.04487	- 1.80	220.3	155.2
1,2,3,4-F ₄	-541.48924	- 46.38	225.4	160.2

Tab. 8: Berechnete Energiewerte (STO-3G) für spannungsfreie und gespannte Systeme¹⁰⁸⁾

- a) STO-3G (Hartrees) Die Geometrien der Bruchstücke aus den Kohlenwasserstoffen stammen von experimentellen Daten. In den Li- und F-Verbindungen wurden folgende Abstände eingesetzt: C-Li = 2.01 Å, C-F = 1.36 Å
- b) Berechnet nach der oben aufgeführten Stabilisierungsreaktion.
- c) Die Energie (kcal/mol) wurde nach der oben gezeigten allgemeinen isodesmischen Reaktion ermittelt mit STO-3G Energien oder ΔH_f -Werten.
- d) Zitate unter den Fußnoten e-l berichten über die Geometrien der Kohlenwasserstoffe:
- e) Lafferty u. Plyler, J. Chem. Phys. 37, 2688 (1962);
 e') Zitat¹⁸⁵⁾; e'') Zitat¹⁸⁴⁾; e''') Zitat¹⁸⁶⁾

- f) Lide, J. Chem. Phys. 33, 1514 (1960); fⁱ) Zitat 133);
fⁿ) E.D. Jemmis, nicht veröffentl.; f^m) Zitat 186)
- g) Lide, J. Chem. Phys. 33, 1519 (1960); gⁱ) Zitat 186)
- i) Beagley, Brown u. Monaghan, J. Mol. Struct. 4, 233 (1969).
- j) Bastiansen, Fritsch u. Hedberg, Acta Cryst. 17, 538 (1964);
g) - g) Zitat 187).
- k) Cox, Harmony, Nelson u. Wiberg, J. Chem. Phys. 50, 1976 (1969).
- l) 4-31G Struktur, J.H. Schulman u. T.J. Venanzi,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 4739 (1974).
- h) Die "standard geometrie RHF/STO-3G energie" von (CH₃)₃CLi
wurde von E.D. Jemmis mit -162.14597 gefunden (nicht ver-
öffentlicht), Zitat 172).
- m) Die experimentellen Werte für ΔH_f in den Literaturstellen
n) - s) berichtet:
- n) Zitat 169)
- o) ermittelt aus der STO-3G-Energie der Reaktion:
 $C_2H_5Li + CH_4 \longrightarrow CH_3Li + C_2H_6$ (-3.60 kcal/mol) und der
durch 6-31G*-Rechnungen bestimmten Bildungswärme von
CH₃Li 35.6 (kcal/mol)
- p) Zitat 170)
- q) Aus der STO-3G-Energie (CH₃)₂CLi + CH₄ $\longrightarrow$ CH₃Li + (CH₃)₂CH₂
(-6.78 kcal/mol).
- r) Aus der STO-3G-Energie (CH₃)₃Li + CH₄ $\longrightarrow$ CH₃Li (CH₃)₃
(-9.14 kcal/mol).
- s) MINDO/2 Bildungswärme: Tetraedron 26, 2185 (1970).
- t) D. Poppinger, nicht veröffentlichte Berechnungen,
Standard Geometrie (STO-3G)

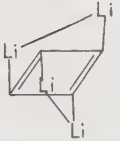
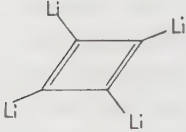
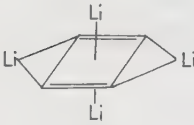
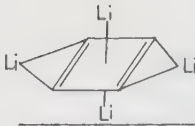
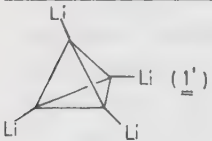
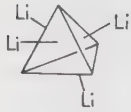
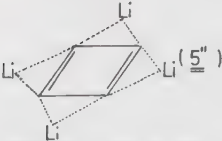
Neue Rechnungen kommen für das Tetrahedran zu etwas anderen Ergebnissen ¹⁷¹⁾. So wird die relative Instabilität von C_4H_4 (1) (195.5 kcal/mol, RHF/STO-3G ⁵¹⁾) durch Lithiumsubstitution in C_4Li_4 (1') deutlich reduziert auf 67.1 kcal/mol (opt. Geometrie).

C_4X_4	kcal/mol
(<u>1</u>) X = H	195.5
(<u>1'</u>) X = Li	67.1 (opt. Geom.) ¹⁷¹⁾

Trotz der leichten Unterschiede zeigen die Ergebnisse klar, daß die relative Instabilität durch die Lithiumsubstitution entsprechend dem Substitutionsgrad drastisch erniedrigt wird und sie bestätigen die Vermutung, daß durch Substituenten mit π -Acceptoreigenschaft eine Stabilisierung des Tetrahedrangerüsts möglich sein sollte. Selbst wenn den Zahlen noch eine gewisse Fehlerbreite zugebilligt werden muß, dürfte beim Gelingen der Synthese ein isolierbares Tetralithiumtetrahedran zu erwarten sein.

1.2.6.2 Optimierung der C_4Li_4 -Tetralithiumtetrahedranstruktur

Die ermittelte Struktur des tetraedrischen C_4Li_4 (1') wurde verbessert. Ausgehend von der Tatsache, daß Lithium allgemein gerne Brückenpositionen einnimmt ¹⁷³⁾, wurde die Geometrie eines C_4Li_4 , bei dem die Lithiumatome über den Tetraederflächen sitzen (1''), untersucht und ebenfalls optimiert. Neben diesen beiden C_4Li_4 -Spezies berechnete man sechs weitere C_4Li_4 -Isomere als strukturelle Alternativen mit hoher Symmetrie mit minimalem Basissatz (RHF/STO-3G) unter Verwendung der Gaussian 70-Programmreihe ¹⁷⁴⁾.

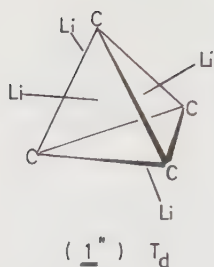
Verbindung ^{a)}	Symmetrie	Totalenergie ^{b)}		
	C_{2v}	-178,55781		
	D_{2d}	-178,57366		
	D_{2h}	-178,62844		
	D_{2h}	-178,66389		
	D_{2h}	-178,70006		
			Totalenergie ^{c)}	Relative Energie ^{d)}
 (<u>1'</u>)	T_d	-178,63982	-180,66590	67,1
 (<u>1''</u>)	T_d	-178,74371	-180,74831	1,9
 (<u>5''</u>)	D_{2h}	-178,76442	-180,79084	0

Tab. 9: Energiewerte (RHF/STO-3G) der acht C_4Li_4 -Isomeren

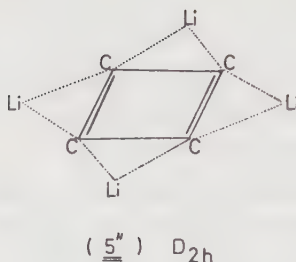
- a) Die Geometrien gründen sich auf die bereits früher untersuchten C_4H_4 -Isomeren ⁵¹⁾.
- b) RHF/STO-3G, minimaler Basissatz, single point-Berechnungen (Hartrees). Die drei letzten, stabilsten Isomere wurden vollständig optimiert.
- c) Berechnungen mit dem "split valence"-4-31G Basissatz ¹⁷⁴⁾ an den STO-3G optimierten Berechnungen (Hartrees).
- d) Relative Energie bezüglich des stabilsten C_4Li_4 -Isomeren (5'') (kcal/mol).

Die Rechnungen mit dem minimalen Basissatz STO-3G sind nicht definitiv. Sie neigen dazu, den Einfluß der p-Orbitale am Lithium überzubewerten und sie ergeben C-Li-Abstände, die etwas zu kurz sind ¹⁷⁵⁾.

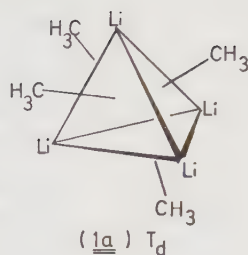
Wie bereits erwähnt, bevorzugt das Lithium vielfach Brückenpositionen, was sowohl durch Röntgenstrukturanalysen ¹⁷³⁾ als auch durch Berechnungen ^{176, 177)}, z. B. am C_2Li_2 Dilithiumacetylen ¹⁷⁷⁾, bestätigt wird. Ebenso machen die gezeigten Rechenergebnisse deutlich, daß das flächenzentrierte Tetralithiumtetrahedran (1'') noch um 65.2 kcal/mol stabiler ist als (1'). Diese bemerkenswert geringe relative Instabilität von (1'') (1.9 kcal/mol) ist eine Folge der Stabilisierung der "bent bond"-Orbitale des Tetraeders durch Lithium. Die Tetralithiumtetrahedranstruktur (1''), bei der die Lithiumatome über den Tetraederflächen sitzen, erinnert an die Kristallstruktur von $(CH_3)_4Li_4$ ¹⁷⁸⁾, wo sich die Methylgruppen über den Flächen eines Lithiumtetraeders befinden.



C-C 1.592 Å
C-Li 1.937 Å



C-C 1.619, 1.376 Å
C-Li 1.903, 1.792 Å



C-C 3.68 Å
C-Li 2.31 Å

Tab. 10: Geometrien der Verbindungen (1'') (5'') (1a), 4-31 G Basissatz

Die jetzt deutlich bessere Wechselwirkungsmöglichkeit der tangential p-Orbitale des C-Tetraeders mit den p-Orbitalen des Substituenten in (1'') wird in dem nachstehenden Bindungsorbitalschema (Abb. 24) der C_4Li_4 -Isomeren (1') und (1'') deutlich. Daneben werden diese MO-Energien mit denen der entsprechenden C_4H_4 -Isomeren verglichen.

In den folgenden Tabellen sind die MO-Energien (STO-3G) dieser Moleküle und ihre optimierten Geometrien wiedergegeben. Die optimierten Geometrien von 1' und 1'' sind in der Tabelle 10 aufgeführt.

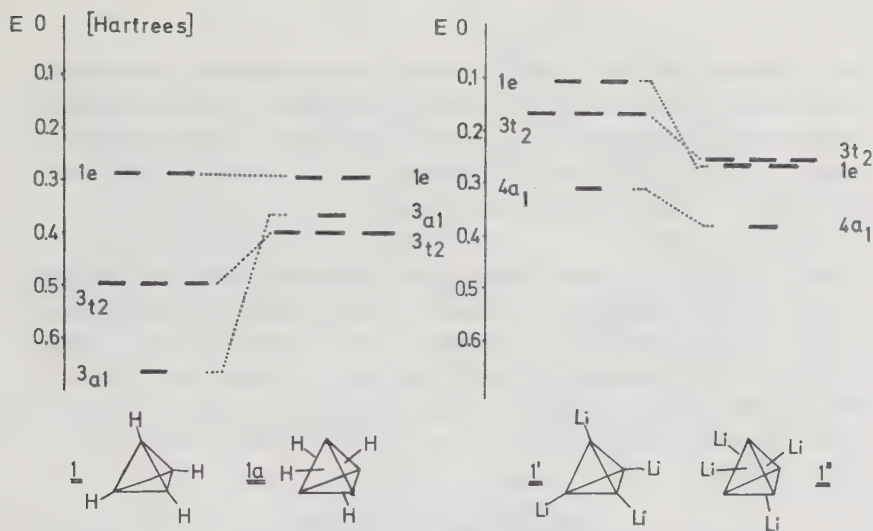


Abb. 24: Vergleich der besetzten Valenz-MO's von 1 und 1a mit 1' und 1'' (STO-3G)

Orbital	Molekül	
	<u>1</u>	<u>1a</u>
1e	0.2842	0.2936
3t ₂	0.4955	0.3953
3a ₁	0.6681	0.3672

Tab. 11: MO-Energien (Hartrees) der besetzten Valenz-orbitale von (1) u. (1a)

Orbital	Molekül	
	<u>1'</u>	<u>1''</u>
1e	0.1060	0.2641
3t ₂	0.1660	0.2526
4a ₁	0.3081	0.3749

Tab. 12: MO-Energien (Hartrees) der besetzten Valenz-orbitale von (1') u. (1'')

	Molekül		
	<u>1</u>	<u>1a</u>	
C-C	1.473	1.755	Å
C-H	1.069	1.403	Å
Totalenergie	-151.70782	-150.90675	(Hartrees)
Relative Energie	0.0	503	(kcal/mol)

Tab. 13: Optimierte Geometrien (STO-3G) der Moleküle (1) und (1a)

Der allgemeine und auffallendste Eindruck beim Vergleich der Correlationsdiagramme der C_4H_4 - und der C_4Li_4 -Isomeren ist der des großen Energieunterschieds der Valenzorbitale der Wasserstoff- gegenüber denen der Lithiumisomeren. Alle Orbitale der Verbindungen $\underline{1}'$ und $\underline{1}''$ sind im Vergleich mit den $\underline{1}$ und $\underline{1a}$ Isomeren deutlich stabilisiert.

Daneben sind die wichtigsten Merkmale die Energiedifferenzen der untersten besetzten Orbitale zwischen den Isomeren $\underline{1}$ und $\underline{1a}$ neben denen von $\underline{1}'$ und $\underline{1}''$. So ist in der überbrückten Struktur $\underline{1a}$ das $3a_1$ Orbital gegenüber dem von $\underline{1}$ sehr stark angehoben, es kommt zu keiner C-H-Bindung mehr. Dieser Effekt kommt auch im entsprechenden Orbitalbild von $\underline{1a}$ deutlich zum Ausdruck (vergl. Orbitalbilder im Abschnitt 1.2.3.2).

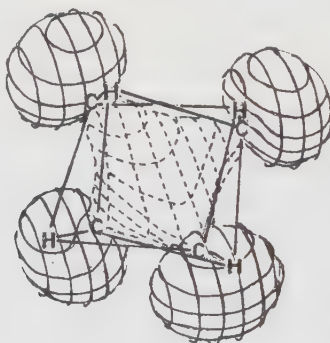


Abb. 25: $3a_1$ -Valenzorbital des Tetraedranisomeren $\underline{1a}$
(STO-3 G Berechn., opt. Geom.)

Der selbe Effekt tritt auch bei den $3t_2$ Orbitalen der beiden Isomeren $\underline{1}$ und $\underline{1a}$ auf. Die Bindungsverhältnisse zu den Wasserstoffatomen wie auch innerhalb des C_4 -Tetraeders sind insgesamt durch schlechtere bzw. durch fehlende Überlappungsmöglichkeiten der Orbitale deutlich weniger gut als im C_4H_4 $\underline{1}$. Die Orbitalbilder des C_4H_4 $\underline{1a}$ sollen dies wieder deutlich machen (vergl. entsprechende Orbitalbilder in Abschnitt 1.2.3.2). Die $1e$ Orbitale unterscheiden sich praktisch nicht.

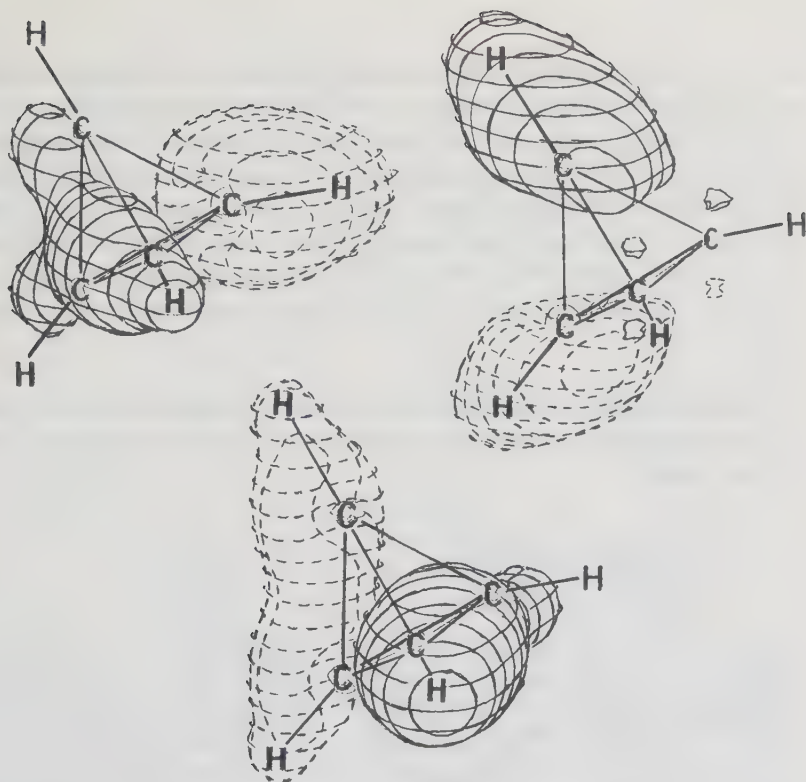


Abb. 26: $3t_2$ Valenzorbitale des Tetraedranisomeren $\underline{1a}$
(STO-3 G Berechnungen, opt. Geom.)

Die Lithiumsubstitution bewirkt in $\underline{1'}$ und $\underline{1''}$, wie bereits erwähnt, eine deutliche Stabilisierung aller Valenzorbitale gegenüber den Isomeren $\underline{1}$ und $\underline{1a}$. Dabei unterscheiden sich die untersten besetzten $4a_1$ Orbitale in $\underline{1'}$ und $\underline{1''}$ nur unwesentlich, d. h. die C-Li-Bindung erfährt in den beiden Isomeren weder eine Verbesserung noch eine Verschlechterung. Der Vergleich mit den Wasserstoffisomeren macht hier den großen Unterschied zwischen beiden Verbindungstypen deutlich.

Die Orbitale $1e$ und $3t_2$ sind beide π -Donatoren. Beide werden durch Lithium in $\underline{1''}$ stabilisiert, wobei der Stabilisierungseffekt für das $1e$ Orbital größer ist.

Für die beiden obersten besetzten, zweifach entarteten p-Orbitale vom Symmetriotyp E des Kohlenstofftetraeders wird die Überlappungsmöglichkeit der Tetraederorbitale von $1''$ mit den nicht besetzten p-Orbitalen des Lithium gegenüber der Situation in $1'$ verbessert. In den folgenden Orbitalbildern ist die Wechselwirkungsmöglichkeit für beide Fälle schematisch dargestellt. Die leeren p-Orbitale des Substituenten passen in der überbrückten Stellung besser in das Symmetriemuster der beiden homo-Orbitale des Tetraeders. Die Folge ist ein relativ starkes Absenken der Orbitalenergie für die $1e$ -Orbitale.

Die Abbildungen sind angenäherte Darstellungen, da wegen der erforderlichen langen Rechenzeiten auf exakt ermittelte Orbitalbilder des Computers verzichtet wurde.

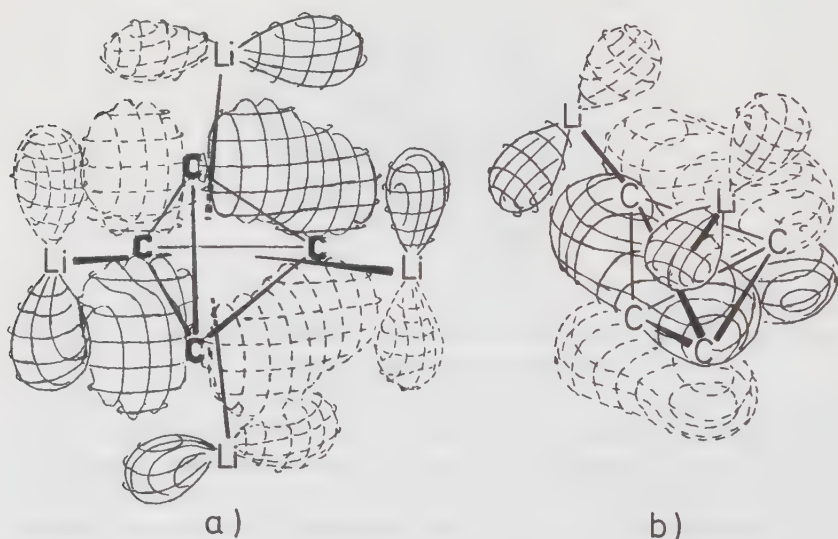


Abb. 27: $1e$ Valenzorbitale des C_4 -Tetraeders mit der angedeuteten schematischen Überlappungsmöglichkeit mit den p-Orbitalen eines flächenzentrierten Lithiums (a) bzw. eine Gegenüberstellung der Lithiumpositionen (Ecke, Fläche) in b)

1.2.6.3 Theoretische Strukturuntersuchungen am Dilithiumacetylen C_2Li_2

Das rechnerische Ergebnis, daß Lithium im Tetralithiumtetraeder C_4Li_4 eine Brückenposition einnimmt ¹⁷¹⁾, war Inhalt des vorhergegangenen Abschnitts. Diesem Ergebnis entsprechen auch Berechnungen, die dem monomeren kristallinen Dilithiumacetylen C_2Li_2 keine lineare, sondern ebenfalls eine überbrückte Struktur zuweisen ^{177, 178)}.

Verbindung	Rechenmethode (Basissatz)	Totalenergie (Hartrees)	Relative Energie (kcal/mol)
$Li-C \equiv C-Li$ $D_{\infty h}$ $(\underline{6'})$	STO-3G ^{a)}	-89.37134	20.5
	4-31G ^{a)}	-90.44360	0.0
	6-31G* ^{b)}	-90.55107	6.8
	MP2/4-3G ^{c)}	-90.63990	
 D_{2h} $(\underline{6''})$	STO-3G ^{a)}	-89.40403	0.0
	4-31G ^{a)}	-90.43616	8.5
	6-31G* ^{b)}	-90.56186	0.0
	MP2/4-31G ^{c)}	-90.63747	
	MP2/6-31G* ^{c)}	-90.76317	0.0

Tab. 14: Berechnete Total- und relative Energien der beiden Acetylenstrukturen

- a) optimierte Geometrien
- b) Die Berechnungen verwendeten die RHF/4-31G Geometrien.
- c) Second Order Møller Plesset Theory, extrapolierte Werte, Zitat ^{183, 188)}

Die relativen Hartrees-Fock Energien werden zwar als basissatzabhängig gefunden, aber die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Rechenmethoden sind immer kleiner als die entsprechenden Energieunterschiede der Acetylenstrukturen.

Neben dem Ergebnis, daß ein überbrücktes Dilithiumacetylen stabiler sein sollte als eine lineare Verbindung, wiesen die Untersuchungen wieder deutlich auf den Stabilisierungseffekt des Lithiums hin. Acetylen und seine einfachen Derivate bevorzugen fast ausschließlich lineare Strukturen¹⁷⁹⁾. Einem doppelt überbrückten Acetylen weisen Berechnungen eine um 196.9 kcal/mol höhere Energie zu¹⁴⁴⁾.



(RHF/STO-3G) 196.9 kcal/mol, für die Berechnung wurde die "Gaussian 70" Programmreihe verwendet.

Dieser hohe Energiewert ist leicht verständlich, wenn man sich die viel schlechtere Überlappungsmöglichkeit eines 1s Wasserstofforbitals mit den Kohlenstoff-p-Orbitalen vorstellt, im Gegensatz zu einem überbrückten Dilithiumacetylen, in dem durch das Vorhandensein von Lithium-p-Orbitalen der Vorteil dieser Struktur deutlich wird. Zwei Valenzmolekülorbitale sind im folgenden Bindungsorbitalschema (Abb. 28) im wesentlichen dafür verantwortlich. In der linearen Struktur ($\underline{6}'$) sind die homo-Orbitale (π_u) entartet, in der überbrückten Struktur ($\underline{6}''$) dagegen ist die Überlappungsmöglichkeit zwischen Lithium- und Kohlenstofforbitalen so wirkungsvoll, daß sie eine bedeutende Erniedrigung der Orbitalenergie zur Folge hat. Die zwei π_x -Elektronen sind über die cyclische Anordnung der vier p-Orbitale verteilt, so daß für die überbrückte Struktur ein "quasi aromatischer" Charakter resultiert.

Die meisten Organolithium-Verbindungen zeigen aber eine große Neigung zur Komplexbildung und zu Zusammenlagerungen, die nicht nur in der flüssigen Phase, sondern auch in der Gasphase bestehen bleiben¹⁸¹⁾. Monomere Organolithium-Verbindungen sind aus diesem Grund nur schwer experimentell zu untersuchen. Die einzigen Daten, mit denen die errechneten des C_2Li_2 ($\underline{6}''$) verglichen werden können, liefert das polymere C_2Li_2 (Lithiumcarbid).

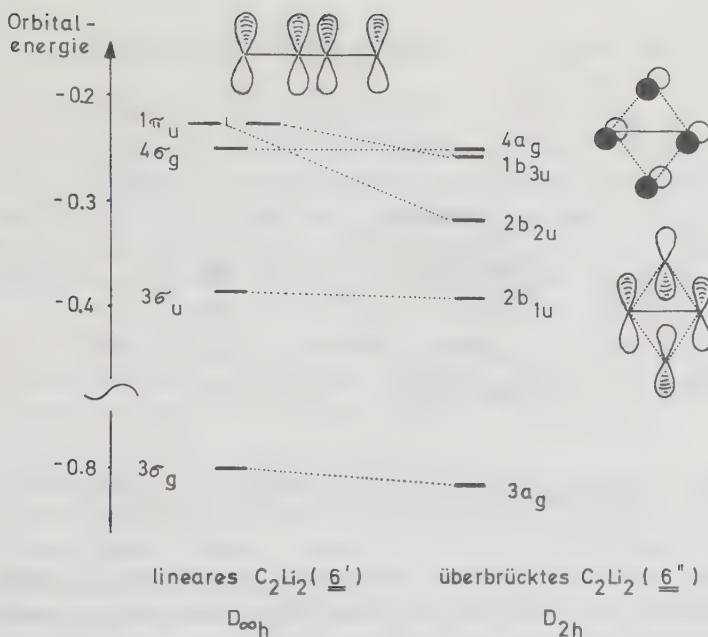


Abb. 28: Correlationsdiagramm der beiden Acetylenstrukturen C_2Li_2 (Bindungsortbitale)

Wenn auch die Struktur dieser Verbindung (ortho rombisch, Punktgruppe D_{2h}^{25} Jmmm 109, 182) durch Gitterkräfte sicher stark beeinflußt wird, so treten doch einige Ähnlichkeiten auf. Im Gitter liegen zwei Kohlenstoffatome paarweise in Form von C_2 -Hanteln parallel zu einer der drei Zellachsen vor, die von benachbarten Lithiumatomen in überbrückender Position (verzerrt) umgeben sind.

Die Elementarzelle des C_2Li_2 ist in der folgenden Abbildung 29 wiedergegeben (182).

Es befinden sich

4 Li in der Punktlage	$0,y,0$; $0,\bar{y},0$; $1/2, 1/2+y, 1/2$;
4g mm :	$1/2, 1/2-y, 1/2$; mit $y = 0.250$

4 C^- in der Punktlage $0,0,z; 0,0,\bar{z}; 1/2, 1/2, 1/2+z;$
 $4i$ mm : $1/2, 1/2, 1/2-z;$ mit $z = 0.376$

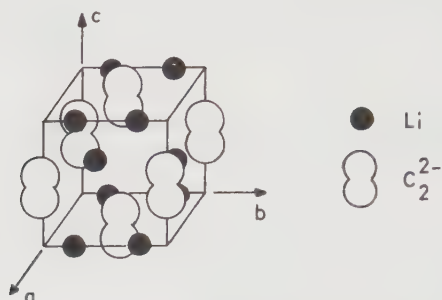


Abb. 29: Die Elementarzelle des Li_2C_2 ¹⁸²⁾, Immm- D_{2h}^{25}

Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand errechnet sich aus den Gitterkonstanten und dem z-Parameter zu 1.20 Å. Er liegt in der Größenordnung der bei anderen Carbiden bestimmten C-C-Abstände. Aus den Ionenradien wurde der C-Li-Abstand zu 2.27 Å bestimmt. Die beobachteten Atomabstände können einigermaßen mit den berechneten der isolierten Dilithiumacetylspezies verglichen werden. In der Tabelle 15 sind die Geometrien der C_2Li_2 -Verbindungen zusammengefaßt.

Verbindung	Rechenmethode	Atomabstände	
		C-C	C-Li
$Li-C\equiv C-Li$ ($\underline{6'}$)	4-31G	1.240	1.890
 ($\underline{6''}$)	4-31G	1.260	2.060
C_2Li_2 (Lithiumcarbid)		1.200 (exp.)	2.270 (exp.)

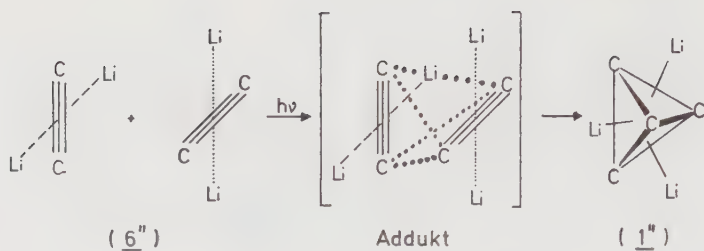
Tab. 15: Vergleich der RHF/4-31G Geometrien der C_2Li_2 -Strukturen mit denen des polymeren C_2Li_2 (Lithiumcarbid)

1.2.7 Bedingungen zur Tetrahedransynthese

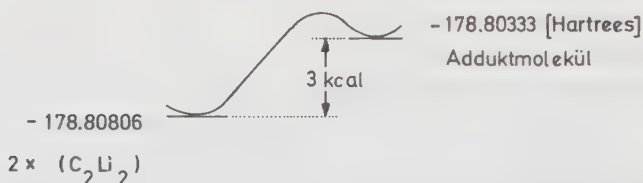
Ein lithiumsubstituiertes Acetylen war nach unserer Meinung die Spezies, die in Verbindung mit dem bis jetzt behandelten eine optimale Aussicht bot, das Lithiumderivat des Tetrahedran darzustellen. Die photochemische Dimerisierung des Dilithiumacetylens sollte zu dem vermutlich stabilen Tetralithiumtetrahedran führen. Die Voraussetzung für ein Gelingen dieser Synthese kann man in etwa in folgenden Punkten zusammenfassen:

- a) Die Syntheseidee soll mechanistisch gut darstellbar sein. Der vermutete Reaktionsverlauf sollte möglichst eindeutig sein und Nebenprodukte weitgehendst ausgeschlossen werden.
- b) Hindernde bzw. destabilisierende stereochemische Einflüsse in Ausgangsverbindung und Produkt sollen unter Berücksichtigung der Ergebnisse früherer, bereits durchgeführter Darstellungsversuche möglichst vermieden werden.
- c) Elektronische Substituenteneffekte, gegründet auf theoretische wie auf praktische Erkenntnisse, müssen bei der Wahl der Reaktanten berücksichtigt werden, soweit dadurch stabilisierende Einflüsse auf das Tetrahedran erreichbar sind.
- d) Schließlich sind die Reaktionsbedingungen so zu optimieren, daß der zu erwartenden Empfindlichkeit eines C_4Li_4 etwa gegen Feuchtigkeit, Luftsauerstoff usw. Rechnung getragen wird.

Die Erfüllung dieses Katalogs an Voraussetzungen ist mit dem oben angedeuteten Syntheseweg als weitgehend gegeben anzusehen. Die Annahme von überbrückten Strukturen läßt die Darstellung des C_4Li_4 aufgrund theoretischer MO-Überlegungen und Berechnungen plausibel werden.



In einer STO-3G Untersuchung ¹⁸³⁾ wurden nun die Totalenergien von zwei Molekülen Dilithiumacetylen ($\underline{6''}$) mit dem Adduktmolekül verglichen. Man erhielt für das Adduktmolekül ein Energieminimum, das um drei kcal/mol ungünstiger, d. h. höher, lag als der Wert für $2 \times (\underline{6''})$.



Thermodynamisch besteht also kein Zwang zur Adduktbildung bzw. zur Bildung von ($\underline{1''}$). Insgesamt konnte aber gezeigt werden, daß der Weg zum Tetrahedran durch die Lithiumsubstitution viel leichter geworden ist.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Darstellung von Dilithiumacetylen C_2Li_2 ^{189 - 193)}

Die Darstellung dieser Verbindung wurde in der Literatur bereits öfter beschrieben, doch zeigte sich sehr bald, daß die Synthese eines reinen Produkts umfangreiche präparative Kleinarbeit erforderlich machte. Prinzipiell wurden bei der Darstellung zwei Literaturwege beschritten, wobei besonders der letztere den eigenen Erfordernissen angepaßt und optimiert wurde.

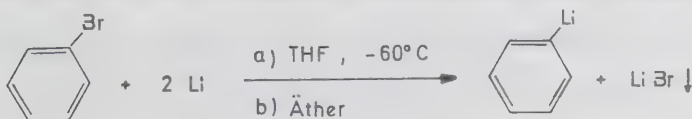
2.1.1 Darstellung aus Lithiumphenyl und Acetylen

Das Ausgangsmaterial Phenyllithium ist zwar als Benzol-Ätherlösung käuflich zu erwerben, doch wurde die Verbindung im Hinblick auf die Weiterreaktion in besser geeigneten Lösungsmitteln - Benzol konnte nur sehr schwer aus dem Produkt entfernt werden - und nicht zuletzt auch aus Kostengründen synthetisiert.

2.1.1.1 Phenyllithium

Von den beschriebenen Methoden ^{194 - 197)} wurde die Synthese aus frischdestilliertem Brombenzol und gereinigtem, fein geschnittenem Lithiumdraht zur Darstellung angewendet ^{198 - 200)}.

Die erste Methode a) ²⁰¹⁾, bei der zum Lithiumdraht, vorgelegt in absolutem Tetrahydrofuran THF, das Brombenzol bei einer Temperatur von $-60^{\circ}C$ unter Argon-Atmosphäre getropft wird, war aufwendiger und brachte auch in den Ausbeuten mit ca. 75 % an Lithiumphenyl keine besonders guten Ergebnisse.



Gleichung 1: Reaktionsgleichung zu Phenyllithiumdarstellung

Bei Methode b) ²⁰²⁾ wurde Lithiummetall in absolutem Äther vorgelegt und dazu in absolutem Äther gelöstes Brombenzol unter Schutzgasatmosphäre so zugetropft, daß der Äther zum Sieden kam. Diese technisch etwas einfachere Methode ergab auch die besseren Ausbeuten an Lithiumphenyl, nämlich 85 - 90 %. Aus dieser Ätherlösung wurde das Produkt Lithiumphenyl Li-Ph mit gereinigtem absolutem n-Hexan als weiße Substanz ausgefällt. Eine Ätherspaltung und damit ein Produktverlust konnte so vermieden werden. Das Phenyllithium war so über lange Zeit im Kühlschrank unverändert aufzubewahren.

2.1.1.2 Bestimmung des Lithiumphenylgehalts der Lösungen ^{203, 204)}

Der Gehalt an Phenyllithium in den Lösungen a) und b) (siehe Gleichung 1) wurde durch Titration des bei der Hydrolyse gebildeten Lithiumhydroxids LiOH mit Salzsäure (0.1 nHCl) gegen Mischindikator oder Methylrot bestimmt ²⁰³⁾.



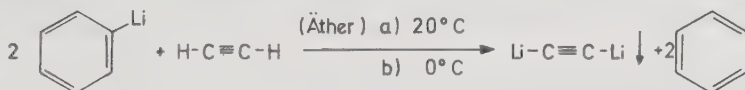
Gleichung 2: Hydrolysegleichung des Phenyllithiums

Mit einer weiteren, sehr genauen Methode, durch Aufnahme von Atomabsorptionsspektren *), konnte der Lithiumgehalt der Lösungen ermittelt werden. Dies ermöglichte die Berechnung des Phenyllithiumgehalts der jeweiligen Lösungen. Beide Techniken, die Doppeltitration nach Gilman ²⁰⁴⁾ und die Atomabsorptionsspektren, lieferten gut reproduzierbare und übereinstimmende Werte.

*) siehe unter 2.2.2.1 Atomabsorptionsspektrum

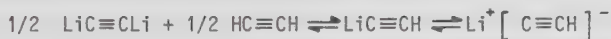
2.1.1.3 Darstellung des C_2Li_2 ²⁰⁵⁾

Für das Gelingen der Darstellung des Dilithiumacetylen aus Phenyllithium $Ph-Li$ und Acetylen C_2H_2 war wie bei allen folgenden Reaktionen Reinheit der Substanzen und Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit Voraussetzung. Bei der Synthese des C_2Li_2 leitete man bei Raumtemperatur und bei $0^\circ C$ in eine ätherische Lösung des Lithiumphenyl trockenes, gereinigtes Acetylen (siehe Abschnitt 3.2.3). Die Reaktion fand augenblicklich statt, und es fiel ein weißes Produkt, das vermutete C_2Li_2 , aus.



Gleichung 3: Darstellungsmöglichkeit des C_2Li_2

Die Schwierigkeiten, die bei dieser einfach erscheinenden Reaktion auftraten, waren einmal das genaue Bemessen des eingeblasenen Acetylen. Dies war von großer Wichtigkeit, da bereits gebildetes C_2Li_2 mit überschüssigem Acetylen zu einem Monolithiumacetylen $Li-C\equiv C-H$ reagiert ^{206, 207)}.



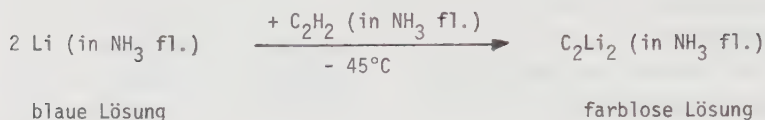
Gleichung 4: Bildung des Monolithiumacetylen

Diese Reaktion konnte bei diesem Verfahren nicht unterdrückt werden, so daß nie reines Dilithiumacetylen vorlag. Die Prüfung des Produkts mit Hilfe der später beschriebenen analytischen Verfahren ergab immer zu niedrige Li-Analysenwerte (Abschn. 2.2.2). Daneben gelang es auch nicht, das bei der Darstellung gebildete Benzol bei der Produktisolierung vollständig zu entfernen. Es war in NMR- und IR-Spektren immer nachzuweisen.

Da dieses Verfahren insgesamt zu keinem befriedigenden Ergebnis führte, wurde zu einer anderen Darstellungsmethode übergegangen.

2.1.2 Li_2C_2 aus Lithiummetall und Acetylen in flüssigem Ammoniak 189, 206)

2.1.2.1 Darstellungsmethode I



Gleichung 5: Darstellung des C_2Li_2

Die Reaktionsgleichung deutet den Vorteil des Verfahrens bereits an. Aufgrund des Farbumschlages der Lösungen konnte die Menge des Acetylens stöchiometrisch richtig zugesetzt werden. Bei der Reaktion wurde zunächst das Lösungsmittel Ammoniak in das Reaktionsgefäß einkondensiert und anschließend solange Acetylen eingeleitet, bis Sättigung erreicht wurde. In diese Lösung des Acetylens in NH_3 brachte man unter starkem Rühren kleine Stückchen eines sorgfältig gereinigten Lithiumdrahtes ein (siehe Abschnitt 3.2.3 b). Die Lösung hielt man in einem Kältebad bei einer Reaktionstemperatur von -45°C . Es wurde solange Lithiummetall zugegeben, bis eben eine leicht blaue Färbung der Lösung angedeutet wurde, die nicht mehr umgesetztes Lithium anzeigte. In anschließenden Versuchen wurden nicht mehr Lithiumdrahtstückchen verwendet, sondern wegen der feineren Dosierbarkeit granuliertes Lithiummetall über eine Teflontransportschnecke unter Argonatmosphäre zugesetzt.

Auch diese Darstellungsweise stellte sich als wenig zufriedenstellend heraus. Nach der Isolierung des Reaktionsprodukts durch Abdampfen des Lösungsmittels Ammoniak ergab die Überprüfung des Lithiumgehalts der erhaltenen weißen Substanz durch Hydrolyse der Verbindung und Titration des gebildeten LiOH mit 0.1 n HCL für das Dilithiumacetylen stets zu niedrige Lithiumanalysenwerte (im Vergleich zum berechneten prozentualen Lithiumanteil des eingewogenen Li_2C_2 (Abschnitt 2.2.2)). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum trat ein Signal bei $\delta = 2.2 \text{ ppm}$ für ein acetylenisches Proton $\equiv\text{C-H}$ auf (δ_{Lit} , 209 - 211)

2.9 - 2.1 ppm), das auch eine indirekte Bestätigung im IR-Spektrum fand durch das Auftreten von relativ intensitätsschwachen Schwingungen bei 3290 und 2130 cm^{-1} für nicht symmetrische Acetylene. Es mußte angenommen werden, daß bestenfalls ein Gemisch aus $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ und $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ dargestellt wurde, daß also der momentane Überschuß an Acetylen im Lösungsmittel bei der Lithiumzugabe die Rückreaktion zum Monolithiumacetylen nach Gleichung 4 ermöglichte.

Diese Reaktion sollte nun dadurch vermieden werden, daß zu Beginn nicht eine Acetylenlösung, sondern eine Lösung des Lithiums in flüssigem Ammoniak vorgelegt wurde.

2.1.2.2 Methode II zur Li_2C_2 Darstellung

In die tiefblaue Lösung des Li-Metalls in flüssigem NH_3 blies man unter starkem Rühren langsam und in kleinen Mengen solange Acetylen ein, bis die Lösung gerade farblos wurde. Die Reaktion führte man wieder bei -45°C durch. Bei der Isolierung des Reaktionsprodukts und der Überprüfung seiner Reinheit ergaben sich zunächst aber auch hier keine zufriedenstellenden Ergebnisse: man erhielt erneut zu niedrige Lithiumanalysenwerte (siehe oben). Man fand schließlich, daß das überschüssige Acetylen im Gasraum des Reaktionsgefäßes und das noch im Ammoniak gelöste Gas ausreichten, um das Gleichgewicht in der Gleichung 4 teilweise zu Gunsten der Monolithiumverbindung $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ zu verschieben.

Die Darstellungsmethode wurde schließlich dahingehend verbessert, daß am Ende der Reaktion, sobald also eine Aufhellung der dunkelblauen Farbe der Lithiumlösung zu erkennen war, über eine Glaskapillare Argon durch die Lösung ins Reaktionsgefäß geblasen und überschüssiges Acetylen so vertrieben wurde. Die im Ammoniak noch gelösten, geringen Mengen Acetylen reichten aus, um die Reaktion eben zu Ende zu führen. Zur Isolierung des Produkts ließ man danach das Ammoniak langsam abdampfen. Ab einer bestimmten Konzentration, der Sättigungskonzentration - etwa 0.1 molar an C_2Li_2 - fiel das Produkt aus ²¹²⁾, und das Dilithiumacetylen lag als Suspension vor.

Bei der Darstellung und vor allem bei der späteren Weiterverarbeitung war deshalb auf ein ausreichendes Lösungsmittelvolumen zu achten, Das vollständige Abdampfen des Lösungsmittels bei einer Kühlbadtemperatur von -31°C bis -32°C , das langsam und ohne Rühren erfolgte, ergab jetzt eine weiße, feinkristalline Substanz. Lösungsmittelreste wurden im Vakuum (24 h , 10^{-3} Torr , -20°C) entfernt. Unter dem Schutzgas Argon war sie selbst bei Zimmertemperatur lange Zeit stabil, während sie im Kühlschrank nahezu unbegrenzt aufbewahrt werden konnte. Die anschließend beschriebene Untersuchung der Substanz bestätigte das Vorliegen des Dilithiumacetylen C_2Li_2 . Die in der Literatur beschriebene Feststellung der Umwandlung der Dilithiumverbindung in das $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ beim Abziehen des Lösungsmittels NH_3 konnte bei unserer Darstellungsmethode nicht beobachtet werden.

Bis allerdings das Vorliegen einer C_2Li_2 -Spezies durch spektroskopische und analytische Methoden bestätigt wurde, war eine Vielzahl von Darstellungsversuchen notwendig. So war zur Vermeidung örtlicher Überschüsse an Acetylen die Zugabe nur in kleinen Mengen aus einer Kapillare unter kräftigem Rühren erforderlich. Das Erkennen der richtigen "Dosierung" und des richtigen Zeitpunkts zur Beendigung der Acetylenzugabe erfordert eine vielfache Wiederholung der Experimente.

Das zunächst direkt aus der Bombe verwendete Acetylen war, wie sich bald herausstellte, noch von mitgerissenem Aceton und von Feuchtigkeitsspuren zu reinigen ^{213, 214}). Dazu leitete man das Gas durch konzentrierte Schwefelsäure und durch Rohre, die mit Aktivkohle belegt waren,

Weiter wurden besonders in den Ramanspektren Effekte festgestellt, die von Schliffett oder ähnlichem herrühren mußten (starke Fluoreszenz im Spektrum). Nachdem aber im apparativen Bereich durch Verwendung von Teflonhähnen die Ursache nicht mehr gesucht werden konnte, mußten letztlich die Effekte vom Lösungsmittel NH_3 verursacht werden. Sie konnten schließlich durch eine Reinigungsprozedur ausgeschaltet werden. Dazu wurde einkondensiertes Ammoniak etwa acht Stunden mit zwei TQ 150 Hanovia Hg-Hochdrucklampen bei -45°C bestrahlt und mögliche Verunreinigungen so "totgebrannt". Der Erfolg war augenscheinlich. Nach dem Umkondensieren blieb eine kleine Menge eines gelb gefärbten Ammoniaks zurück. Nach der Wiederholung des

Bestrahlungsvorgangs und des Umkondensierens konnte das Ammoniak als ausreichend reines Lösungsmittel eingesetzt werden,

Schließlich wurden als Ursache für das Auftreten kleiner CH-Banden im IR-Spektrum des Li_2C_2 Feuchtigkeitsspuren in der Apparatur gefunden. Durch ein Ausheizen der Geräte konnte auch dieser Effekt unterdrückt und die Darstellung insgesamt optimiert werden.

Alles in allem gelang es so, ein reines Produkt Dilithiumacetylen C_2Li_2 darzustellen, das für die Weiterverarbeitung gut geeignet war (Prüfung auf Reinheit, siehe Abschnitt 2.2).

2.1.3 Lösungsmitteltest

Schon während der Synthese des Acetylens C_2Li_2 wurde die Schwerlöslichkeit der Verbindung offenkundig. Die ersten Darstellungsversuche aus Li-Ph und Acetylen in Äther oder THF zeigten das C_2Li_2 als völlig unlöslich in den Lösungsmitteln, und selbst bei der Verwendung von flüssigem NH_3 wurden enge Löslichkeitsgrenzen sichtbar. Aus diesem Grund suchte man nach geeigneten Lösungsmitteln, die auch im Hinblick auf die anschließende Bestrahlung des C_2Li_2 einsetzbar waren. Es wurde so eine Reihe von fünfundzwanzig verschiedenen Lösungsmitteln erstellt, deren Eignung nach Reinigung und Trocknung getestet wurde. So fanden Lösungsmittel, die nach sauren, basischen und neutralen Eigenschaften, nach polarem und unpolarem Charakter eingeteilt waren, ebenso Eingang in die Reihe wie verschiedene Äther und Kohlenwasserstoffe (214, 215, 243 - 250).

Die Lösungsversuche wurden bei Raumtemperatur und 0°C durchgeführt. Die folgende Tabelle zeigt eine ausgewählte Zahl von Lösungsmitteln und das Ergebnis des Lösungstests.

Lösungsmittel	Raumtemp.	0°C	Zersetzung
Toluol	-	-	*
Pyridin	-	-	*
CCl ₄	-	-	
Methylenchlorid	-	-	(*) - C ₂ Li ₂ unlöslich
Chloroform	-	-	0 C ₂ Li ₂ sehr gering löslich
Aceton	-	-	
H ₃ C-(CH ₂) _n -OH (n=1-4)	-	-	(*) + C ₂ Li ₂ löslich
Äther	-	-	* Zersetzung
THF	-	-	
Kronenäther	-	-	(Dibenzo-18-krone-6 in Cyclohexan, CCl ₄ und THF)
Benzol	-	-	
n-Hexan	-	-	
Cyclohexan	-	-	
Pentan	-	-	
Triäthylamin	-	-	*
Dimethylsulfoxid (DMS)	0	0	
Dimethylformamid (DMF)	+	+	
NH ₃ (flüssig)	+	+	
SO ₂ (flüssig)	-	-	* (sofortige Zersetzung des C ₂ Li ₂ unter Feuererscheinung)
Tetramethyläthylendiamin	(+)	(+)	

Tab. 16: Lösungsmitteltabelle

Die Tabelle 16 zeigt deutlich die negative Auslese der Testergebnisse. Im wesentlichen bleiben zwei einsetzbare Lösungsmittel übrig, nämlich NH_3 (fl.) und DMF, wobei im Ammoniak höchstens ca. 0.1 molare und in DMF etwa 0.01 molare Lösungen erstellt werden konnten.

Ein weiteres Ergebnis der Lösungsversuche war die Erkenntnis, daß die Löslichkeit eines einmal isolierten C_2Li_2 noch geringer war (in NH_3 fl. 0.05 - 0.01 m Lösungen).

2.2 Überprüfung der Reinheit des Dilithiumacetyls C_2Li_2

2.2.1 Spektren

2.2.1.1 1H -NMR-Spektrum

Die Spektren wurden von DMF-Lösungen bei Raumtemperatur gegen TMS als externem Standard aufgenommen. Die Aussagekraft der Spektren beschränkte sich darauf festzustellen, ob ein reines Dilithiumacetylen vorlag oder ob Monolithiumanteile vorhanden waren. Die Spektren der Reaktionsprodukte aus den ersten Versuchen zeigten ein Signal bei 2.2 ppm (Ref. TMS). Aus der Konzentrationsbestimmung des Lithiums im Reaktionsgemisch (Gemisch aus C_2Li_2 und C_2LiH) konnte näherungsweise das Verhältnis der beiden Komponenten bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.2.2.2). Der Intensität des NMR-Signals konnte in den ersten Versuchen deshalb ein LiC_2H -Gehalt bis zu 35 % zugeordnet werden. Im endgültigen Li_2C_2 -Produktspektrum waren keine Signale mehr festzustellen. Die chemischen Verschiebungen der aufgenommenen Substanzen sind in der Tabelle 17 aufgeführt.

Molekül	Chemische Verschiebung (ppm)	
$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ N-C=O \\ \diagup \\ H_3C \end{array}$	CH ₃ :	2.76, 2.93
	$\begin{array}{c} \diagup \\ -C \\ \diagdown \end{array} H$	8.03
Li-C≡C-H	2.2	2.9 - 2.1 (Resonanzbereich monosubstituierter Acetylene 211)
Li-C≡C-Li	-	

Tab. 17: 1H -NMR-Resonanzen

2.2.1.2 IR-Spektrum

Im IR-Spektrum waren lediglich in den Spektren aus früheren Syntheseversuchen mit einem relativ hohen C_2LiH -Anteil intensitätsschwache $C\equiv C$ -Dreifachschwingungen bei 3290 und 2130 cm^{-1} feststellbar. Im Produktspektrum des symmetrischen C_2Li_2 waren diese Schwingungen verschwunden. Die Dreifachschwingung ist IR-inaktiv (da Inversionszentrum i), aber Raman-aktiv. Die Spektren wurden aufgenommen vom Feststoff (KBr- und PE-Preßling, Abb. 40) und als Film von DMF-Lösungen des C_2Li_2 (Tab. 18). Tieftemperaturaufnahmen von NH_3 -Lösungen konnten aus apparativen Gründen nicht gemacht werden.

Molekül	cm^{-1}	
DMF	2975, 2900, 1670, 1510, 1445, 1400, 1265, 1095, 867, 660	
Li-C $\equiv$ C-H (fest)	3290, 2130	(IR-Spektrum bis 600 cm^{-1})
Li-C $\equiv$ C-Li (Lsg.)	nur Lösungsmittelbanden (DMF)	(IR-Spektrum bis 600 cm^{-1})
Li-C $\equiv$ C-Li (fest)		195, 146

Tab. 18: Bandenlagen in den IR-Spektren der C_2Li_2 - und C_2LiH -Verbindungen

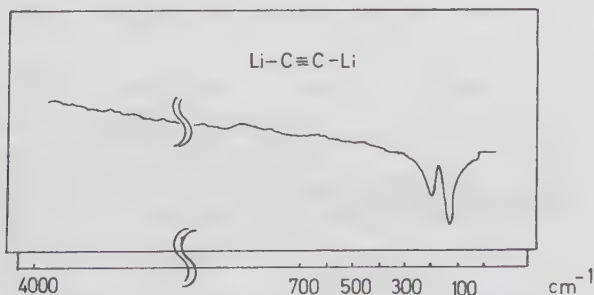


Abb. 40: IR-Spektrum des Dilithiumacetylen $195, 146\text{ cm}^{-1}$

2.2.1.3 Ramanspektren

Das C_2Li_2 -Spektrum nahm man wieder auf von der isolierten Substanz und einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur und bei $-20^\circ C$. Der Feststoff wurde unter Argonatmosphäre in ein Schmelzpunktröhrchen eingefüllt, das anschließend zugeschmolzen wurde. Die Aufnahme der Lösungsspektren erfolgte mit Hilfe einer speziellen, von außen kühlbaren Küvette.

Die Spektren des Lösungsmittels DMF alleine entsprachen weitgehend dem IR-Spektrum. Die ramanaktive $C\equiv C$ -Valenzschwingung trat sehr intensitätsstark auf. Die Spektren des gelösten Stoffes und das Spektrum des Feststoffes stimmten gut überein. Es war kein Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Schwingungen festzustellen. Möglicherweise wurde im Lösungsspektrum ein geringfügig vorhandener Bodenkörper erfaßt.

Die Probenanregung erfolgte durch einen Argon-Ionenlaser (Spectra Physics 164) mit einer Erregerwellenlänge von 514.5 nm (grünes Laserlicht). Die Einstrahlleistung wurde variiert von 20 bis maximal 100 m Watt. Bei dieser Strahlungsleistung hatte das C_2Li_2 noch eine Lebensdauer von etwa 10 Minuten. Höhere Einstrahlleistungen zerstörten die Substanz innerhalb sehr kurzer Zeit.

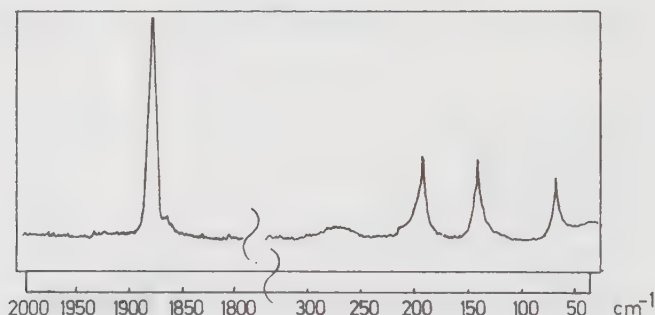


Abb. 30: Ramanspektrum des Dilithiumacetylens (Feststoff)
(aufgenommen in einer Quarzküvette mit 1 mm Schichtdicke)
50 mW, Ar^+ -Laser: 514,5 nm

Molekül	cm^{-1}
DMF (IR)	2900, 1670, 1510, 1445, 1400, 1265, 1095, 867, 660, -
DMF (Ra)	-, 1663, -, 1440, 1406, -, 1093, 866, 659, 410, 360, 320
Li_2C_2 (Lösung) DMF	1884, DMF-Schwingungen, 193, 143, 74 (ss) (s) (s) (s)
Li_2C_2 (fest)	1885 193, 143, 75 (ss) (s) (s) (s)

Tab. 19: Ramanschwingungen des C_2Li_2 und des Lösungsmittels DMF
(ss = sehr stark, s = stark)

2.2.1.4 Massenspektrum

Das Massenspektrum des Dilithiumacetylen C_2Li_2 wurde mit einem Elektronenstoßionisations-Massenspektrometer aufgenommen. Diese Methode, die neben dem Molekülion (C_2Li_2)⁺ den gesamten Zerfallsbereich erfaßte, schien als Nachweis dieses Molekülions sicher genug, zumal der Zerfall dieser Verbindung ein sehr einfaches Signalmuster erwarten ließ.

Das Dilithiumacetylen wurde vor der Aufnahme des Spektrums ca. 24 Stunden im Ölpumpenvakuum belassen, um Stickstoffreste des Lösungsmittels NH_3 möglichst gut zu entfernen. Zwischendurch wurde die Substanz mit Argon gespült. Schließlich füllte man das C_2Li_2 unter Argonatmosphäre in den Probenhalter des Spektrometers ab. Beim Einbringen des Probenriegelchens in das Massenspektrometer war ein Luftkontakt nicht zu vermeiden und eine geringfügige LiOH -Bildung nicht auszuschließen.

Nach der Bewältigung der anfänglich aufgetretenen Syntheseprobleme (Vermeidung der Rückreaktion zum LiC_2H , Abschnitt 2.1.1.3) wurde das Muster der

auf tretenden Massensignale sehr einfach, und der höchste auftretende Massenpeak war tatsächlich der gesuchte m/e 38 des Dilithiumacetyls. Aufnahme-
daten, Ergebnisse und das Spektrum selbst sind in den folgenden Bildern und
Tabellen zusammengefaßt:

a) Aufnahmedaten: Temperatur: 23°, 30°, 50°, 65°, 115°C

Spalt: 0.03/0.07

Energie: 70 eV

Emission: 20 μ A (stab.)

(Heizung: 5 A)

b) Spektrum

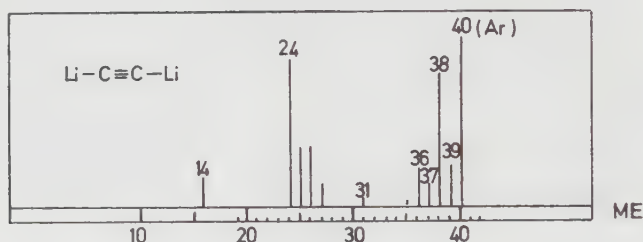


Abb. 31: Massenspektrum des Dilithiumacetyls

c) Ergebnisse und Diskussion des Spektrums

Um die Massensignale beurteilen zu können, wurde zuerst ein ideales Intensitätsschema für das Massenpeakmuster des C_2Li_2 ermittelt. Es trug der natürlichen Isotopenhäufigkeit Rechnung: Neben der "normalen" ^7Li Lithiumhäufigkeit (92.9 %) liegt das ^6Li -Isotop mit einem Anteil von 7.1 % am Gesamt-vorkommen vor ²⁰⁸. Der Anteil des ^{13}C -Isotops an der Gesamthäufigkeit be-trägt 1.1 %. Aus den neun möglichen Kombinationen dieser prozentualen ^{12}C -, ^{13}C -, den ^6Li - und ^7Li -Anteilen wurden für die möglichen Massensignale 36 - 40 folgende Anteile (in Prozent) ermittelt:

m/e	36	37	38	39	40
%-Anteil	0,8	13,7	84,5	0,9	0,01

Tab. 20: Prozentualer Anteil der möglichen C_2Li_2 -Massensignale aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung

Die Tabelle zeigt, daß der Anteil der Massen $m/e = 36, 39, 40$ im Spektrum keine Rolle spielen dürfte. Daß trotzdem Massensignale 36 und 39 zu beobachten sind, dürfte den Grund in noch geringfügigen Verunreinigungen des Substanztiegelchens haben. Zwar wurde das Gerät vor der Messung 48 Stunden ausgeheizt, doch waren danach noch immer minimale Verunreinigungen feststellbar. Diese Signale waren aber relativ leicht zu eliminieren. Durch ein Aufheizen des Gerätes konnte die Intensität der Signale 39, 36, (35), 27 und 26 nur unwesentlich vergrößert werden, wohl aber die der Molekülionenpeaks m/e 37 und 38 (obwohl sich das C_2Li_2 als relativ schwer ionisierbar erwies). Das gezeigte Spektrum wurde bei einer Temperatur von $115^\circ C$ aufgenommen. Das Signal m/e 40 entspricht dem Argonmassenpeak.

Vergleicht man das ideale Intensitätsverhältnis $m/e = 37/38 = 0,162$ aus Tabelle 20 mit dem im Spektrum für die Molekülionen $[C_2Li_2]^+$ gefundenen $m/e = 37/38 = 0.5/2.5 = 0.20$, so findet man eine einigermaßen gute Übereinstimmung. Die Massenpeaks $m/e = 31$ (30) wurden dem Molekülbruchstück $[LiC_2]^+$ und $m/e = 24$ einem C_2^+ zugeordnet. Für das $m/e = 24$ könnte auch noch zu einem kleinen Anteil das Molekülion $[LiOH]^+$ eines Lithiumhydroxids stehen, das beim Einbringen des Proben Tiegelchens in das Spektrometer (Luftkontakt) in geringen Mengen gebildet wurde.

Bei der Aufnahme des Spektrums wurde bis zu einer Massenzahl von 250 Masseneinheiten die Möglichkeit von Zusammenlagerungen $(C_2Li_2)_n$ des Dilithiumacetylen überprüft. Es konnten aber keine Vielfachen des Li_2C_2 -Massenpeaks 38 oder andere Massensignale beobachtet werden.

2.2.1.5 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

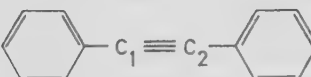
Ein sehr wesentlicher Beitrag zur Klärung der Strukturfragen des synthetisierten Produkts war vom ^{13}C -NMR-Spektrum zu erwarten. So läßt es Rückschlüsse auf die Symmetrie des Moleküls zu. Ein Dilithiumacetylen sollte als symmetrische Verbindung mit zwei äquivalenten Kohlenstoffatomen nur ein ^{13}C -Signal zeigen. Seine Lage läßt sich dann anhand von ^{13}C -Vergleichsdaten von symmetrischen und nicht symmetrischen Acetylenen überprüfen, und seine Richtigkeit ist so gut einzuordnen.

Die Spektren nahm man auf von Lösungen des C_2Li_2 in DMF bei Raumtemperatur und -20°C und in flüssigem Ammoniak bei -45°C . Ursprünglich wurden deuterierte Lösungsmittel wie d-Benzol oder d-Aceton als Locksignale den Lösungen direkt zugesetzt. Man erhielt aber so keine brauchbaren Spektren, da die deutlich veränderten Lösungen mehrere, nicht identifizierte Signale im Spektrum aufwiesen. Dieser Effekt konnte dadurch vermieden werden, daß das d-Aceton in einer Kapillare in das Meßröhrchen eingebracht wurde (externer Lock.). Die Lage der Signale konnte schließlich durch Vergleich mit einem vorher angefertigten Eichspektrum, das die Lösungsmittelsignale und das TMS-Signal enthielt, genau bestimmt werden (ext. Standard TMS). Die erhaltenen ^{13}C -Daten sind in der anschließenden Tabelle 21 zusammengefaßt.

Molekül	ppm			
DMF	20.7	36.0		163.7
NH_3			- - -	
C_2Li_2 in DMF (20°C , -20°C)	(20.7)	(36.0)	75.0	(163.7)
C_2Li_2 in NH_3 fl. (-45°C)			75.0	
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li}$ 1 2		C_1 78.6		C_2 70.0

Tab. 21: ^{13}C -chemische Verschiebung des C_2Li_2 in verschiedenen Lösungsmitteln (TMS ext.). Zum Vergleich die ^{13}C -Resonanzen des C_2LiH

Zum Vergleich sind eine Anzahl chemischer Verschiebungen für unterschiedlich substituierte Acetylene in der folgenden Tabelle 22 aufgeführt. Die Angaben entstammen teils der Literatur, teilweise wurden die Verbindungen für spätere Versuche aber auch selbst synthetisiert und vermessen.

Lösungsmittel	Verbindung	ppm		Literatur
		C ₁	C ₂	
(CDCl ₃) (n-Hexan)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_1 \equiv \text{C}_2-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	93.0	66.4	212)
		93.2	66.8	212)
(CDCl ₃)	H ₃ C-(CH ₂) ₃ -C ₁ ≡ C ₂ -H	84.5	68.1	209)
		83.0	66.1	210)
(CDCl ₃)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_1 \equiv \text{C}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	80.8		209)
CDCl ₃		83.6	76.7	212)
		83.3	77.7	211)
		84.6	78.3	210)
(CDCl ₃)		89.8		212)
		89.9		211)
(d Aceton ext.)	H-C ₁ ≡ C ₂ -H	72.0		212)
		71.9		210)
(NH ₃ fl.)	H-C ₁ ≡ C ₂ -Li	78.6	70.0	212)
(DMF)	Li-C ₁ ≡ C ₂ -Li	75.0		212)
(NH ₃ fl.)				
(n-Hexan)	(H ₃ C) ₃ -C-C ₁ ≡ C ₂ -Li *)	96.1	64.2	212)
(n-Hexan)		84.2	73.2	212)

Tab. 22: Vergleichswerte der chemischen Verschiebungen für unterschiedlich substituierte Acetylene (*) siehe Nachtrag

Das Ergebnis der ^{13}C -Spektroskopie sollte als letzter spektroskopischer Beweis für das Dilithiumacetylen C_2Li_2 dienen. Ein Signal bei 75.0 ppm zeigt eine symmetrische, d. h. gleichmäßig substituierte Spezies an, dessen Lage sich gut mit einer ganzen Reihe von ^{13}C -chemischen Verschiebungen verschiedener Acetylene in Einklang bringen läßt.

2.2.2 Analytische Methoden

2.2.2.1 Atomabsorptionsspektrum

Den Übergang von der spektroskopischen Untersuchung zu den analytischen Tests des synthetisierten Dilithiumacetylen C_2Li_2 soll die Aufnahme der Atomabsorptionsspektren bilden. Die Aufnahme dieser Spektren ist von Substanzen (meist Metallen oder Metallverbindungen) möglich, die beim Verbrennen ein charakteristisch gefärbtes Licht aussenden, etwa Lithium-, Kalium- oder Natriumlicht. Entsprechend der Konzentration an solchen Metallen in Verbindung wird die Intensität des ausgesandten Lichts photometrisch gemessen. Dieses Verfahren bestimmt, wie in unserem Fall beim C_2Li_2 , die Lithiumkonzentration in der synthetisierten Verbindung sehr genau und läßt deshalb gute Rückschlüsse auf den Substitutionsgrad und die Reinheit des Dilithiumacetylen zu.

Bei der Konzentrationsbestimmung des Lithium im C_2Li_2 verfährt man folgendermaßen: Man erstellt zunächst eine Reihe von Meßlösungen, die z. B. 10, 20, 30, ... bis 100 mg Lithium in 1000 ml Wasser enthalten (verwendet wurde Lithiumchlorid). Mit Hilfe dieser Meßlösungen bekannter Lithiumkonzentration kann nun im Spektrometer eine Eichkurve programmiert werden, an der die Verbindung mit der zu bestimmenden Lithiumkonzentration gemessen werden. Ein typischer Ansatz verläuft wie folgt:

Man wiegt z. B. 10 mg Dilithiumacetylen C_2Li_2 in einen Meßkolben ein und füllt mit Wasser auf 1000 ml auf. Daß die Substanz dabei hydrolysiert wird, spielt keine Rolle, da nur die Gesamtkonzentration an Lithium interessiert. Da der Lithiumanteil im Dilithiumacetylen C_2Li_2 36,6 % beträgt, enthalten die 10 mg Einwaage 3.6600 mg Lithium (berechnete Lithiumkonzentra-

tion). Die Messung erfolgte nun durch einen flammenphotometrischen Vergleich dieser Lösung mit den Eichlösungen (Eichkurve) und ergab eine Lithiumkonzentration von 3.6598 mg Lithium (gefundene Li-Konzentration der 10 mg Einwaage in 1000 ml Wasser), also eine Abweichung von nur 0.0002 mg vom errechneten Wert.

Diese sehr gute Übereinstimmung von gefundenen und berechneten Lithiumkonzentrationen wurde in einer Meßreihe bestätigt. Die geringfügige Abweichung von durchschnittlich 0.0001 mg ist auf Wiegefehler zurückzuführen. Das Ergebnis, nämlich die Übereinstimmung von gefundenen und errechneten Lithiumanteilen in Dilithiumacetylen, beweist die Reinheit des vorliegenden C_2Li_2 und schließt das Vorliegen des Monolithiumacetylen C_2LiH (21.4 % Li-Anteil) aus.

2.2.2.2 Bestimmung des Lithiumgehalts durch Titration ^{203, 204)}

Eine genau eingewogene Menge des Dilithiumacetylen wurde vorsichtig hydrolysiert und das gebildete Lithiumhydroxid mit 0.1 n Salzsäure gegen Mischindikator oder Methylrot titriert.



Gleichung 6: Hydrolysegleichung des C_2Li_2

Die Hydrolyseversuche mußten vorsichtig unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Das nach Gleichung 6 entstehende Acetylen konnte sich infolge eines regelrechten Aufglühens des C_2Li_2 bei der Wasserzugabe selbst entzünden, was ein sehr heftiges Verpuffen des Luft-Acetylen-Gemisches im Gefäß zur Folge hatte. Durch die Stickstoffatmosphäre konnte dies vermieden werden.

So wurde z. B. eine Einwaage von 22.7 mg C_2Li_2 mit 15 ml Wasser hydrolysiert. Die 22.7 mg Dilithiumacetylen enthalten 8.308 mg Lithium (errechnete Lithium-

konzentration). Bei der Titration zum Neutralpunkt ergab sich ein Verbrauch von 12.97 ml an 0.1 n Salzsäure. Daraus war die tatsächlich in der Lösung vorliegende Lithiumkonzentration von 8.302 mg Lithium zu ermitteln. Die Wiederholung dieser Titrationsversuche ergab für die Abweichung vom berechneten Idealwert einen durchschnittlichen Wert von nur 0.004 - 0.002 mg.

Dieses Ergebnis war ein weiterer Beleg dafür, daß alleine Li_2C_2 ohne Verunreinigung durch andere Lithiumverbindungen wie dem C_2LiH vorlag.

In früheren Versuchen, in denen das Dilithiumacetylen nicht ohne C_2LiH -Anteile synthetisiert werden konnte (Abschnitt 2.1.1.3 und 2.1.2), wurde versucht, den prozentualen Monolithiumacetylenanteil im Gemisch zu ermitteln. Man verfuhr beim Titrieren des Gemisches genauso, wie es oben beschrieben wurde und erhielt dabei einen tatsächlichen Konzentrationswert für das Lithium, der weder mit dem berechneten für das C_2Li_2 noch mit dem für das C_2LiH übereinstimmte.

Beispiel: Für eine beliebige Einwaage X des Gemisches aus C_2Li_2 und C_2LiH wurde nach der Hydrolyse durch Titration eine Lithiumkonzentration Y (Gemisch) ermittelt, die natürlich keinem der beiden errechneten Lithiumwerte des Mono- bzw. Dilithiumacetylens in der Einwaage X entsprach. Durch eine errechnete Reihe von Lithiumkonzentrationen Z (mg) aus den Kombinationen von Li_2C_2 und LiC_2H im folgenden Schema konnte ein Wert Z_y (mg) gefunden werden, der mit dem durch Titration gefundenen Konzentrationswert Y identisch war.

Gemisch, Einwaage (X)	100	90	80	...	(65)	50	...	20	10	0	% Li_2C_2
	0	10	20	...	(35)	50	...	80	90	100	% LiC_2H
proz.Li-Anteil (Y) im Gemisch	36,6	35,7	34,8	...	(32,5)	32,15	.		28,5	27,7	%
mg Li (Z) im jeweiligen Gemisch	Z				(Z_y)	Z				Z	

Aus dem obigen Schema konnte dann für $Y = Z_y$ der prozentuale Anteil der jeweiligen Spezies abgelesen werden. Im Höchstfall konnte ein Anteil von 35 % an LiC_2H festgestellt werden, da die Darstellungsmethode ja auf das Vermeiden der Rückreaktion zum LiC_2H abzielte.

2.2.2.3 Acetylenbestimmung

Wie in der Hydrolysegleichung 6 gezeigt, kann neben der Lithiumbestimmung auch die Identifizierung und Messung des Volumens des entstehenden Gases als Kriterium für die Reinheit des Dilithiumacetyls herangezogen werden.

Die Identität des entstehenden Gases wurde gaschromatographisch mit einer 50-Meter-Kapillarsäule (Carbowax) bei Raumtemperatur bestimmt. Man spritzte dabei sowohl Lösungen des Hydrolysegases in Aceton wie auch eine Acetonlösung von Acetylen in den Gaschromatographen ein. Durch ein Vergleichen der Retentionszeiten (3'50") konnte das Gas als Acetylen bestimmt werden (Löslichkeit des Acetyls in Aceton: 2500 cm^3 in 100 ml Aceton²¹³).

Zur Messung des Gasvolumens wog man das Dilithiumacetylen C_2Li_2 genau in das Reaktionsgefäß ein (z. B. 38 mg) und hydrolysierte es mit der stöchiometrischen Menge entgastem Wassers (36 mg). Wegen der teilweise heftigen

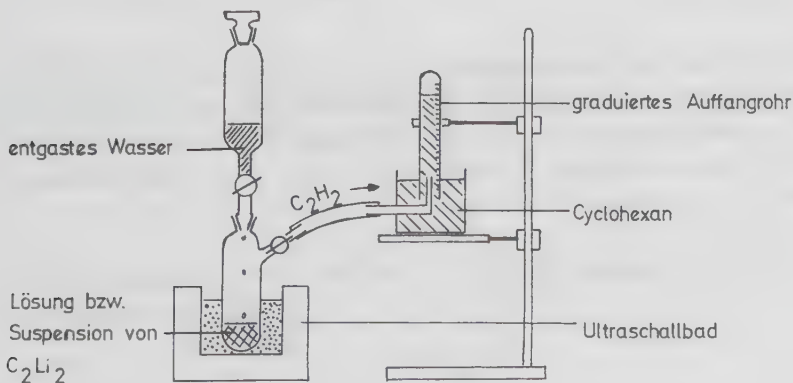


Abb. 32: Apparatur zur Bestimmung des Acetylenvolumens

Reaktion (Abschnitt 2.2.2.2) wurde das Verfahren schließlich dahingehend geändert, daß eine Lösung des C_2Li_2 in Dimethylformamid (DMF) oder eine Suspension in Cyclohexan hydrolysiert wurde. Das entstehende Acetylen entwich jetzt nicht mehr plötzlich, sondern es perlte langsam aus der gekühlten Lösung bzw. Suspension. Das Auffangen und das genaue Abmessen des Gases wurde so erleichtert.

Das entweichende Gas verdrängte in einem Meßrohr eingefülltes Cyclohexan, so daß unmittelbar das Gasvolumen in ml abgelesen werden konnte. Die aus der Einwaage anhand der Gleichung 6 berechenbare Menge an Acetylen (22.1 ml) stimmte mit dem tatsächlich gefundenen Volumen von 21.4 ml gut überein, d. h. die Hydrolyse lieferte in etwa 97 %-iger Ausbeute Acetylen. Der auftretende Fehler dürfte seine Ursache in der geringen Löslichkeit des Acetylens in Wasser haben (10 ml Acetylen in 100 ml Wasser bei 18°C). Diese Löslichkeit wurde deutlich vermindert durch Verwendung von gekühltem und entgastem Wasser und durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes mit dem Hydrolysat in ein Ultraschallbad zum Entgasen der Flüssigkeit. Dieses Verfahren ließ die Ausbeute an Acetylen auf nahezu 99 % ansteigen, einem Ergebnis, das die Reaktion in Gleichung 6 und damit das Vorliegen der dort formulierten Spezies (u.a. C_2Li_2) vollkommen erfüllte.

2.2.2.4 Analyse

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts sollte durch eine Mikroanalyse ermittelt werden. Die Methode der Verbrennungsanalyse erwies sich aber beim Dilithiumacetylen für die Kohlenstoffbestimmung als ungeeignet. Die ermittelten Kohlenstoffwerte (%) wichen stark von dem prozentualen Kohlenstoffanteil im C_2Li_2 ab.

C_2Li_2 : berechnet 63.4 % C	gefunden 53.11 % C (höchster Wert)
	39.98 % C (niedrigster Wert)

Eine Erklärung dieser schwankenden, viel zu niedrigen Lithiumanalysenwerte kann in einer möglichen Lithiumcarbonatbildung, d. h. in einer unvollständigen Verbrennung des im C_2Li_2 vorliegenden Kohlenstoffs zu Kohlendioxid, gefunden werden.

Die Prüfung auf Wasserstoff- und Stickstoffanteile erbrachte das folgende Ergebnis:

C_2Li_2	berechnet	0 % H	gefunden	0.2 - 0.4 % H
		0 % N		0.1 - 0.2 % N

Die Wasserstoffanteile sind auf Spuren von Lithiumhydroxid zurückzuführen, das bei der Aufnahmepvorbereitung durch kurzzeitigen Luft- und Feuchtigkeitskontakt gebildet wurde. Ein Vorliegen von LiC_2H ist aufgrund der Lithiumbestimmung durch Atomabsorption und der Bestimmung durch Titration (Abschnitt 2.2.2.1, 2.2.2.2) auszuschließen, da die Analysen von den selben Proben angefertigt wurden.

Der geringe Stickstoffgehalt rührt von Lösungsmittelresten aus der Synthese des Dilithiumacetylen her. Die Darstellung wurde in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Die Analysen erstellte man von Proben, die etwa 12 Stunden bei $-10^\circ C$ in einem Vakuum von 0.1 Torr belassen wurden. Erst bei einem Vakuum von 10^{-3} Torr über eine Dauer von 24 Stunden ($-10^\circ C$) konnte kein Stickstoff des Lösungsmittels mehr nachgewiesen, d. h. ein ammoniakfreies Dilithiumacetylen erhalten werden.

Den Ergebnissen entsprechend wurde die Mikroanalyse nur zur Bestimmung des Reinigungsgrades vom Lösungsmittel Ammoniak herangezogen. Für eine Beurteilung des Dilithiumacetylen C_2Li_2 erwies sie sich als nicht geeignet.

2.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

^1H -NMR- und IR-Spektren lieferten zunächst nur indirekte Beweise für das Vorliegen der C_2Li_2 -Verbindung. Sie zeigten das Fehlen eines Protonensignals und das Ausbleiben der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachschwingung an und wiesen so bereits auf die symmetrische Struktur der Substanz hin (Inversionszentrum i). Beide Methoden waren gleichzeitig gute Gradmesser für die Reinheit der synthetisierten C_2Li_2 -Spezies. Ramanmessungen und die Massenspektroskopie erbrachten im Anschluß den direkten Nachweis einmal der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifach-Valenzschwingung bei 1885 cm^{-1} und zum anderen den Nachweis der Masseneinheit 38 des Dilithiumacetylen.

Das ^{13}C -Spektrum faßt schließlich die Ergebnisse noch einmal zusammen. Das Auftreten eines einzigen Signals bei 75.0 ppm deutete eine Verbindung mit äquivalenten C-Atomen (symmetrische Substitution) an. Daneben paßte die Größe der chemischen Verschiebung eindeutig in den für acetylenische Strukturen gefundenen Bereich.

Die spektroskopischen Methoden sagten insgesamt etwas aus über den Substitutionsgrad und damit über die Symmetrie der Verbindung. In Ergänzung dazu machten analytische Bestimmungsmethoden wie Atomabsorptionsspektroskopie und Titration des Lithiumgehalts nach der Hydrolyse der Verbindung genaue Aussagen über den Substituenten Lithium selbst, indem sie die Übereinstimmung des tatsächlichen Lithiumgehalts im Vergleich zu den theoretisch ermittelten Lithiumwerten sehr genau bestimmten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Dilithiumacetylen C_2Li_2 in sehr großer Reinheit vorlag und so für eine Weiterverarbeitung gut geeignet war. Die verwendeten Lösungsmittel waren zwar nicht optimal, doch ausreichend für die Bestrahlung geeignet. Das flüssige Ammoniak wurde dem Dimethylformamid DMF allgemein vorgezogen, da dieses Lösungsmittel nahezu hundertprozentig wieder entfernt werden konnte. Eine Komplexierung durch das NH_3 konnte nicht festgestellt werden. Lösung und Feststoff zeigten die selben spektroskopischen Ergebnisse.

2.3 Bestrahlung des Dilithiumacetylen C_2Li_2 , Photoreaktion zum C_4Li_4

2.3.1 UV-Spektrum des C_2Li_2

Um nun gezielt auf das Tetralithiumtetrahedran C_4Li_4 hinarbeiten zu können, war die Kenntnis des Absorptionsbereichs des Dilithiumacetylen, d.h. die Aufnahme eines UV-Spektrums, notwendig. Leider war die Aufnahme eines Tieftemperatur-UV-Spektrums einer Lösung des C_2Li_2 in flüssigem Ammoniak aus apparativen Gründen nicht möglich, so daß nur ein Spektrum einer DMF-Lösung des C_2Li_2 erstellt werden konnte.

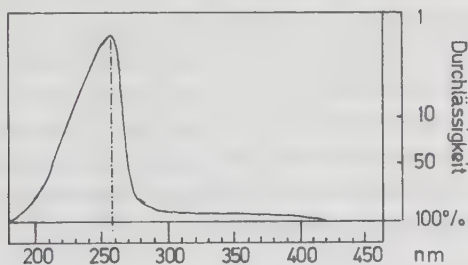


Abb. 33: UV-Spektrum des Dimethylformamid (DMF)

$$\lambda_{\max} = 258 \text{ nm}$$

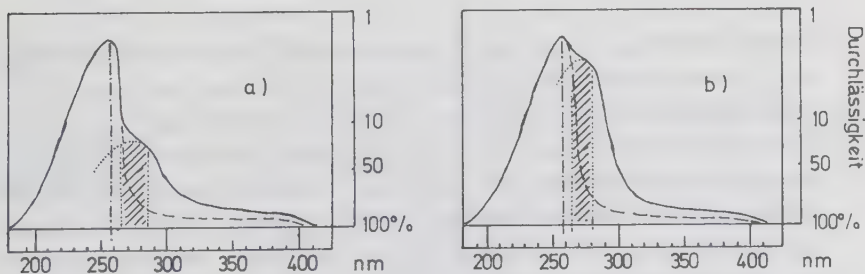


Abb. 34: a) UV-Spektrum des C_2Li_2 in DMF (0.0005 m Lösung),
Absorptionsbereich ($\lambda_{\max}$) 265 - 285 nm

b) UV-Spektrum des C_2Li_2 in DMF (0.001 m Lösung),
Absorptionsbereich ($\lambda_{\max}$) 265 - 280 nm

Das Dilithiumacetylen C_2Li_2 wurde bei $0^\circ C$ in Dimethylformamid (DMF) gelöst. Dabei wurden zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen hergestellt (a) 0.0005 molar und b) 0.001 molar an C_2Li_2 in DMF). Diese Lösungen wurden in vorgekühlten ($-10^\circ C$) Küvetten in das Gerät eingebracht und möglichst rasch vermessen. Durch das Abkühlen der Küvetten vor den Messungen sollte eine zu rasche Erwärmung der C_2Li_2 -Lösungen vermieden werden. Die erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 19 und 20 wiedergegeben.

Die Spektren zeigen, daß der Absorptionsbereich des Dilithiumacetylen durch die Lösungsmittelabsorption (DMF $\lambda_{max} = 258 \text{ nm}$) teilweise überdeckt wird, so daß keine genaue Angabe des Absorptionsmaximums des Dilithiumacetylen möglich war. Die Angabe eines ungefähren Absorptionsbereiches ist aber durch eine Ergänzung der Absorptionsbande des C_2Li_2 im Spektrum sehr gut möglich. Man findet einen ungefähren Absorptionsbereich " λ_{max} " = $265 - 280 \text{ nm}$. Im Spektrum b) (konzentriertere Lösung) tritt dieser Bereich etwas schärfer hervor als im Spektrum a). Daß für die Absorption des Dilithiumacetylen nur ein Näherungsbereich angegeben werden kann, ist zwar etwas unbefriedigend, für die anschließende Bestrahlung der Lösung ist der Aussagewert aber ausreichend.

2.3.2 Apparatives

Erste Bestrahlungsversuche von Dilithiumacetylenlösungen blieben aufgrund von ^{13}C -spektroskopischen Ergebnissen erfolglos. Selbst nach einer Bestrahlungsdauer von 14 - 16 Stunden war noch keine Reaktion feststellbar. Dies änderte sich nur ganz geringfügig, als die Leistung der Hg-Lampen von 150 W auf 300 W verdoppelt wurde. Im ^{13}C -Spektrum trat jetzt ein neues Signal von sehr geringer Intensität trotz ca. 3000 scans auf. Die Lösung färbte sich jetzt aber nach relativ kurzer Zeit gelb, wodurch ein Zerfall der gelösten Verbindung angezeigt wurde. Signale waren dann nicht mehr feststellbar.

Der Grund für das Versagen der Bestrahlung wurde schließlich in der ver-

wendeten Glasapparatur gefunden. Das Duranglas war im Absorptionsbereich des C_2Li_2 von 280 - 265 nm für das UV-Licht nur sehr wenig durchlässig ²¹⁶⁾.

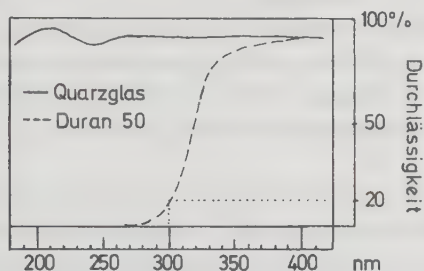


Abb. 35: Durchlässigkeit von Quarzglas und Duran 50 für UV-Licht

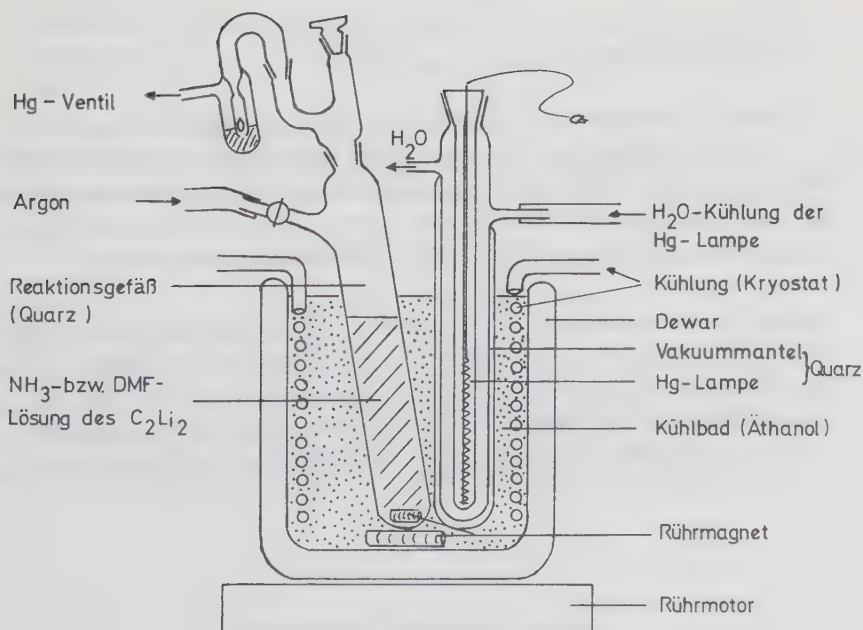


Abb. 36: Reaktionsapparatur

Die Abbildung 35 macht den Grund für das Fehlschlagen des Bestrahlungsversuches deutlich. Sie zeigt die äußerst geringe ausnutzbare Lichtdurchlässigkeit des Duranglases bei der Bestrahlung der C_2Li_2 -Lösung. Um den kurzwelligeren Absorptionsbereich des C_2Li_2 zu erreichen, wurde jetzt eine Quarzglasapparatur verwendet. Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde dann auch sehr bald in spektroskopischen Ergebnissen und analytischen Tests das Reaktionsergebnis sichtbar. Die Abbildung 36 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Reaktionsapparatur.

Wie schon bei der Li_2C_2 -Darstellung, so war auch hier der Ausschluß von Schlifffett durch Verwendung von Teflontüten bzw. -hähnen und völlige Trockenheit der Apparatur durch vorhergegangenes Ausheizen der Geräte Voraussetzung für ein störungsfreies Gelingen der Reaktion. Als Kältebad wurde Äthanol verwendet.

2.3.3 Lösungsmittel

Die beiden verwendbaren Lösungsmittel NH_3 (fl.) und DMF (siehe Abschnitt 2.1.3) wurden zunächst auf ihre Photostabilität untersucht. Sie wurde beim NH_3 bereits bei der Reinigung festgestellt. Aber auch das Dimethylformamid DMF zeigte durch die Bestrahlung keine Veränderung. Die vor und nach der Bestrahlung angefertigten 1H -NMR- und ^{13}C -Spektren waren identisch.

Bestrahlt wurden etwa 0.01 molare Lösungen in flüssigem NH_3 und ca. 0.001 molare Lösungen in DMF. Die Lösungen wurden zunächst vom isolierten C_2Li_2 erstellt. Da aber die Löslichkeit der isolierten Substanz noch geringer war (Abschnitt 2.1.3), wurden bei späteren Versuchen die ursprünglichen Lösungen aus der Dilithiumacetylenendarstellung zur Bestrahlung verwendet.

2.3.4 Reaktionsbedingungen bei der photochemischen Reaktion

Die Reaktionsbedingungen wie Luft- und Feuchtigkeitsausschluß usw. wurden bereits bei der C_2Li_2 -Darstellung beschrieben. Sie waren natürlich auch hier zu erfüllen. Bei der Wahl der Reaktionstemperatur sind einerseits durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Ammoniaks natürliche Grenzen gesetzt, andererseits gelten für die Photoreaktion, die sich in drei Punkte unterteilen läßt^{217, 218)}, auch folgende Überlegungen:

- a) Absorption: Durch Lichteinwirkung können Elektronen auf höhere Bahnen gehoben und angeregte Zustände erreicht werden. Die Energie sitzt dabei im Gegensatz zur thermischen Energie spezifisch auf der angeregten Bindung bzw. dem Molekülteil.
- b) Photochemischer Primärprozeß: Der Primärprozeß ist ein physikalisch-chemischer Vorgang, der sich innerhalb der angeregten Zustände abspielt und der die Energieverteilung betrifft.
- c) Photochemischer Sekundärprozeß: Darunter versteht man Folgereaktionen, die durch die aktivierten Moleküle des Primärprozesses ermöglicht werden.

Die bei der Absorption übertragenen Energien sind sehr hoch. Die Energie in kcal und die Wellenlänge in Å stehen dabei in folgender Beziehung:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{2.86}{\lambda} \cdot 10^{-4} \text{ [kcal/mol]}$$

Photoreaktionen führt man deshalb meistens bei tiefen Temperaturen durch, da die thermischen Energien gegenüber den Photoenergien nur eine untergeordnete Rolle spielen und sekundäre Dunkelreaktionen auf diese Weise oft unterdrückt werden können. Die Bestrahlung der Lösungen des C_2Li_2 in NH_3 (fl.) und in DMF werden bei einer Temperatur von $-50^\circ C$ durchgeführt.

2.3.5 Bestrahlung des C_2Li_2

Die Bestrahlung wurde durchgeführt a) am Feststoff, b) an Suspensionen und c) an Lösungen in NH_3 und DMF.

Zu a)

Festes, lösungsmittelfreies C_2Li_2 wurde in einem Quarzgefäß mit gasdurchlässigem Boden bestrahlt.

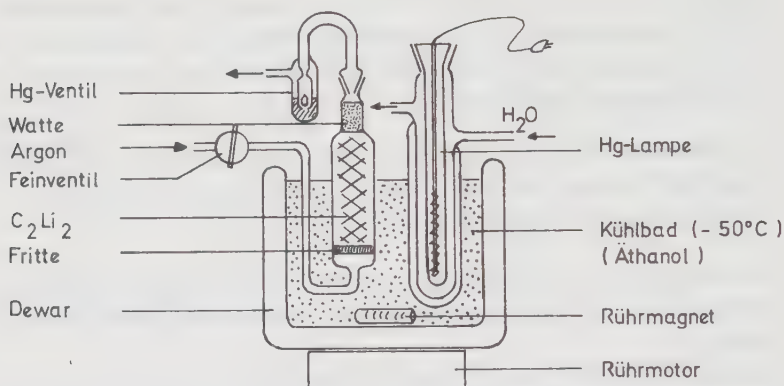


Abb. 37: Bestrahlungsapparatur für festes C_2Li_2

Ein leichter Argon-Gasstrom durch die Glasfritte hielt dabei das feinpulvrige C_2Li_2 in einem Schwebezustand in guter Bewegung, so daß eine gleichmäßige Bestrahlung gewährleistet war. Vor dem Eintreten des Gases in den Reaktionsraum wurde es im Kältebad auf eine Temperatur von etwa $-40^\circ C$ bis $-50^\circ C$ abgekühlt. Diese Bestrahlungsmethode führte zu keinem Ergebnis. Selbst Bestrahlungszeiten von ca. 15 Stunden bewirkten im ^{13}C -Spektrum keine Veränderung. Auch bei großer Verstärkung war immer nur das Signal des C_2Li_2 bei 75.0 ppm feststellbar. Für die Aufnahme des ^{13}C -Spektrums wurde die Probe in flüssigem Ammoniak gelöst.

Eine Verdopplung der Bestrahlungsleistung auf 300 W ließ das C_2Li_2 zunächst gelb und nach wenigen Stunden grau werden - es war trotz der tiefen Temperatur Zersetzung eingetreten. Im ^{13}C -Spektrum waren nun überhaupt keine

Signale mehr zu beobachten. Die Ursache für das Ausbleiben einer Reaktion dürfte wohl in der unzureichenden Energieübertragung im System Lampe-Gas-Feststoff zu sehen sein.

Zu b)

Der nächste Schritt war die Bestrahlung einer Suspension des C_2Li_2 in verschiedenen Lösungsmitteln. Diese Versuche wurden durchgeführt im Anschluß an die Lösungsmitteltests bei der Dilithiumacetylen Darstellung. Dabei wurde die Bestrahlung von Suspensionen in n-Hexan, Cyclohexan, Benzol, THF, CCl_4 und Chloroform untersucht. Versuchsbedingungen und -aufbau blieben bis auf das Reaktionsgefäß unverändert. Es wurde nun durch ein Quarzschlenkrohr ersetzt, in dem die Suspension kräftig gerührt wurde. Aber auch jetzt konnte kein positives Reaktionsergebnis erzielt werden. Außer den Signalen der Lösungsmittel und der Ausgangsverbindung konnten keine neuen Signale registriert werden. Dies bedeutete, daß das Dilithiumacetylen auch nach 15-stündiger Bestrahlung unverändert vorlag, die Photolyse der C_2Li_2 -Suspension weder zu dem gewünschten noch zu irgend einem anderen Produkt führte.

Zu c)

Dagegen sollte die Bestrahlung von Lösungen des Dilithiumacetylen C_2Li_2 in DMF bzw. in flüssigem NH_3 schließlich doch zum Erfolg führen. Schon nach anfänglichen Bestrahlungsversuchen konnte in den angefertigten ^{13}C -Spektren neben dem Signal der Ausgangsverbindung ein neues Signal bei höherem Feld beobachtet werden. Nachdem man nicht mehr Lösungen bestrahlte, die von isoliertem C_2Li_2 erstellt wurden - wie bereits erwähnt, war die Löslichkeit des Dilithiumacetylen dann erheblich geringer (Abschnitt 2.1.3) - konnte die Umsatzrate der Photoreaktion deutlich gesteigert werden. Das Herausfinden der richtigen Bestrahlungsdauer ermöglichte schließlich eine vollständige Reaktion.

Im ^{13}C -Spektrum war das Signal des Ausgangsacetylen C_2Li_2 bei 75.0 ppm verschwunden, und ein neues Signal bei 57.2 ppm war entstanden. Dieses Ergebnis fand man für beide Lösungsmittel DMF und NH_3 .

Die Photoreaktion wurde durchgeführt mit ca. 0.005 bis höchstens 0.01 molaren Lösungen an C_2Li_2 in flüssigem NH_3 und maximal 0.001 molaren DMF-Lösungen. Bei einer Bestrahlungsleistung von 150 W mit einer TQ 150 Hanovia Hg-Hochdrucklampe erhielt man nach einer Reaktionsdauer von 4 1/2 bis 5 Stunden bei einer Temperatur von $-50^\circ C$ die neue Verbindung, die aus DMF-Lösung nicht lösungsmittelfrei isoliert werden konnte. Es gelang nicht, das Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF) bei einer Temperatur von $-10^\circ C$ in einem Vakuum von 10^{-4} Torr vollständig abzuziehen. Selbst nach fünftägigem Evakuieren erhielt man nur eine feuchte Kristallmasse. Darstellungen in DMF wurden aus diesem Grund nur für spektroskopische Arbeiten herangezogen.

Aus ammoniakalischer Lösung hingegen erhielt man nach langsamem Abdampfen des Ammoniaks ($-32,5^\circ C$, 72 Stunden) ein mikrokristallines weißes Pulver (219), das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich war. Unter Argonatmosphäre läßt es sich bei $-20^\circ C$ lange Zeit unzersetzt aufbewahren. Bei Zimmertemperatur dagegen ist es nur kurze Zeit stabil. So sind im ^{13}C -Spektrum schon nach drei Stunden keine Signale mehr feststellbar.

Es galt nun zu beweisen, daß es sich bei der neuen Verbindung, wie vermutet wurde, um das gesuchte Tetralithiumtetrahedran C_4Li_4 handelte.

2.4 C_4Li_4 - Versuch der Strukturaufklärung

2.4.1 Spektren

2.4.1.1 UV-Spektrum

Wenn es sich bei der dargestellten Verbindung um das tetraedrische C_4Li_4 handelte, so durfte man im UV-Meßbereich kein Spektrum erwarten.

Bei der Aufnahme der UV-Messung konnte wieder nur von einer DMF-Lösung des bestrahlten Produkts ausgegangen werden, da wegen des Fehlens entsprechender Geräte die Aufnahme eines Tieftemperatur-UV-Spektrums einer Ammoniaklösung des bestrahlten Produkts nicht möglich war. Bei der Messung wurde entsprechend der Spektrenaufnahme beim C_2Li_2 (Abschnitt 2.3.1) verfahren.

Auf dem erhaltenen Produkt-UV-Spektrum war nur die Lösungsmittelabsorption (vgl. Abb. 33) des Dimethylformamid ($\lambda_{\max} = 258 \text{ nm}$) festzustellen. Die Absorptionsbande des Dilithiumacetyls war nicht mehr vorhanden (die Photoreaktion wurde mit einer 0.001 molaren DMF-Lösung des C_2Li_2 durchgeführt). Das Fehlen einer C_4Li_4 -Absorption und das Nicht-mehr-Auftreten der C_2Li_2 -Absorption bestätigen das Stattfinden einer Reaktion, d. h. das Fehlen einer Dreifach- bzw. auch einer Doppelbindung im Reaktionsprodukt. Beide Bindungsarten sollten eine UV-Absorption zeigen.

2.4.1.2 1H -NMR-Spektren

Da von einem reinen C_2Li_2 ausgegangen wurde, durften die 1H -NMR-Spektren des Produktes C_4Li_4 natürlich ebenfalls keine Signale zeigen. Die Aufnahme dieser Spektren sollte auch nur die Reihe der spektroskopischen Untersuchungs- bzw. Nachweismethoden vervollständigen.

Es wurden Spektren von DMF- und NH_3 -Lösungen des Reaktionsproduktes C_4Li_4 bei $-50^\circ C$ erstellt. Sie wiesen lediglich die Lösungsmittelsignale auf.

2.4.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Die Spektren wurden im wesentlichen von ammoniakalischen Lösungen des Reaktionsprodukts bei -50°C gegen TMS als externen Standard (Locksignal: d_6 Aceton (ext.)) aufgenommen. Die Zahl der Scans betrug durchschnittlich 2500 und die Pulsrepetitionzeit drei Sekunden. Vor der Aufnahme der Spektren wurden die Lösungen durch Abziehen von Lösungsmittel auf 0.01 m in NH_3 und 0.005 m an C_4Li_4 in DMF konzentriert. Dieser Bereich entsprach etwa der Sättigungskonzentration des C_4Li_4 der bestrahlten Substanz.

Die erhaltenen spektroskopischen Ergebnisse waren für DMF- und NH_3 -Lösungen gleich. Das Signal der Ausgangsverbindung war verschwunden und ein neues Singulett bei 57.2 ppm war entstanden. Die Signale unterschieden sich bei gleicher Scanzahl lediglich in ihrer Intensität. Sie war bei der Aufnahme aus DMF-Lösungen um 50 - 60 % geringer. Die Ursache dafür war die geringere Konzentration an C_4Li_4 in diesen Lösungen, die höchstens 0.005 molar sein konnten. (Die Löslichkeit des C_4Li_4 war wie beim C_2Li_2 (Abschnitt 2.1.3) in DMF deutlich geringer.) Ein Lösungsmiteleinfluß auf das erhaltene Produkt konnte nicht festgestellt werden.

Es muß hier noch bemerkt werden, daß bei drei Versuchen kein Spektrum erhalten werden konnte. In diesen ^{13}C -Spektren konnte überhaupt kein Signal festgestellt werden, auch nicht das der Ausgangsverbindung C_2Li_2 . Man muß annehmen, daß die gebildete Spezies durch mögliche Verunreinigungen, die während der Darstellung nicht bemerkt wurden, zum sofortigen Zerfall angeregt wurde. Bestärkt wird diese Annahme durch das Aussehen des isolierten Reaktionsprodukts. Man erhielt ein feines, leicht graues Pulver. Da diese Versuche Ausnahmefälle waren - alle anderen entsprachen dem obigen Ergebnis - wurde die Klärung dieser fehlgeschlagenen Versuche nicht weiter verfolgt, da der Effekt weder spektroskopisch noch mit Hilfe einer Mikroanalyse des "Reaktionsproduktes" geklärt werden konnte. Insgesamt hat sich das Verfahren der Verbrennungsanalyse überhaupt als eine beim C_4Li_4 ungeeignete Analysenmethode herausgestellt (vgl. Abschnitt 2.2.2.4).

Der Vollständigkeit wegen seien noch zwei Bestrahlungsversuche erwähnt, deren ^{13}C -Spektrum ein sonst nicht beobachtetes "Signal" bei 19 ppm enthielt. Daß dieses "Signal" nur ein Spike, d. h. ein plötzlicher Ausschlag des

Schreibers war (hervorgerufen durch einen elektronischen Effekt im Gerät), zeigt einmal die Form dieses Peaks. Daneben ist das Auftreten des gleichen "Signals" in anderen Spektren ein Beweis für die Annahme eines Spikes.

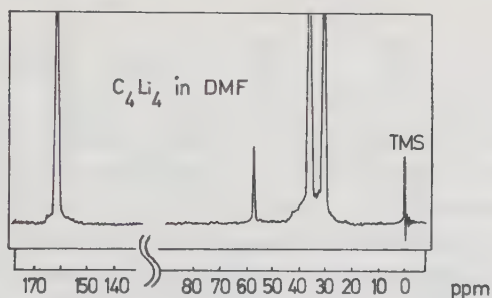
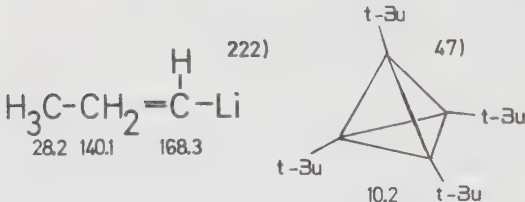


Abb. 38: ^{13}C -NMR-Spektrum des C_4Li_4 , gelöst in Dimethylformamid (Ref. TMS ext., -20°C); DMF: 162.7, 36.0, 30.7; C_4Li_4 : 57.2 ppm

Das erhaltene Spektrum ermöglichte zwei Aussagen. Zunächst die erste, grundsätzliche, daß eine neue Verbindung entstanden war. Sie wird durch die weiteren spektroskopischen Methoden bestätigt.

Die andere ist eine allgemeine Aussage über die Symmetrie dieser Spezies. Die neue Verbindung mußte hochsymmetrisch und aus äquivalenten Kohlenstoffen aufgebaut sein. Polymere Produkte waren mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Dieses Ergebnis alleine ist natürlich kein Beweis für ein Tetraederan C_4Li_4 , aber es ist doch ein erster, wesentlicher Schritt in einer Kette indirekter Beweise oder Hinweise auf ein tetraedrisches C_4Li_4 .

Für die Beurteilung der Lage des Signals bei 57.2 ppm gibt es keine Vergleichsdaten. Dennoch soll durch einen Vergleich mit anderen, ähnlich gebauten Molekülen die Größenordnung der chemischen Verschiebung des C_4Li_4 besser beurteilt werden können. Dazu wurden ^{13}C -spektroskopische Arbeiten von E.W. Della ²²⁰⁾ unter anderem am Cuban und ^{13}C -Untersuchungen von M. Christl ²²¹⁾ an Bicyclo[n.1.0]-kohlenwasserstoffen herangezogen. Die folgende Molekülreihe enthält die ^{13}C -Resonanzen der bezeichneten Kohlenstoffatome.



Tab. 23: ^{13}C -Resonanzen in ppm feldabwärts von TMS

Neben dem Tetralithiumtetrahedran (1'') wird die olefinische C_4Li_4 -Struktur (5'') (Abschnitt 1.2.6.2) durch theoretische Berechnungen als die stabilste Form ausgewiesen ¹⁹⁸⁾. Aber gerade diese Spezies (5'') sollte hier nicht vorliegen, denn ein Vergleich der beobachteten ^{13}C -Resonanz mit chemischen Verschiebungen olefinischer Kohlenstoffe, die alle bei wesentlich tieferem Feld erscheinen ²²²⁾ (Tab. 23), scheint olefinische Strukturen auszuschließen. Das UV-Ergebnis (das C_4Li_4 zeigt kein UV-Spektrum) und die Interpretation der folgenden IR- und Ramanmessungen bekräftigen dies.

Beim Vergleich verschieden substituierter Acetylenstrukturen (Abschnitt 2.2.1.5) konnte gezeigt werden, daß die Lage der ^{13}C -Verschiebungen durch

die Lithiumsubstitution nur wenig beeinflusst wird. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der in Tabelle 23 aufgeführten Molekülreihe mit einem Tetralithiumtetrahedran sollte deshalb erlaubt sein.

2.4.1.4 IR-Spektrum

Es wurden IR-Spektren des isolierten Feststoffs C_4Li_4 und von Lösungen in Dimethylformamid angefertigt. Obwohl das Spektrometer keine Tieftemperaturmessungen zuließ, konnten durch rasches Arbeiten doch brauchbare Spektren erhalten werden. Die Lage der drei auftretenden Schwingungen bei 645, 612 und 448 cm^{-1} bleibt auch im Lösungsspektrum unverändert. Hinzu kommen in diesem Fall lediglich die Lösungsmittelbanden des DMF (Abschnitt 2.2.1.2). In Abbildung 39 ist das erhaltene IR-Spektrum wiedergegeben. Zum Vergleich wird das Spektrum der Ausgangsverbindung C_2Li_2 danebengestellt. Beide Spektren wurden unter den selben Bedingungen aufgenommen.

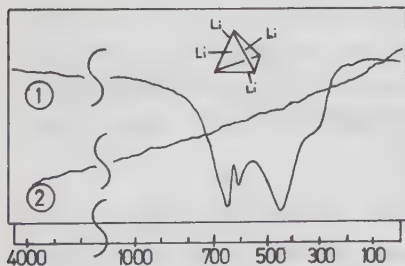


Abb. 39: ① IR-Spektrum des C_4Li_4
(Feststoff) (CsJ-Preßling)
② Vergleichsprobe CsJ
(ohne C_4Li_4)

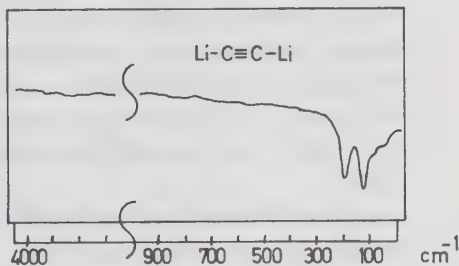


Abb. 40: IR-Spektrum des C_2Li_2
(Feststoff) (PE-Preßling)
195, 146 cm^{-1}

Neben dem UV- und dem ^{13}C -Spektrum dokumentiert auch das IR-Spektrum die Bildung der neuen Verbindung " C_4Li_4 ". Die Bandenlage im C_4Li_4 -Spektrum

schließt deutlich eine olefinische Cyclobutadienstruktur ($\underline{\underline{5'}}$) oder ($\underline{\underline{5''}}$) des C_4Li_4 aus. Zusammen mit der Ramanmessung kommt dem IR-Spektrum große Bedeutung zu, da die Zahl der auftretenden Schwingungen des C_4Li_4 direkt mit der berechneten Anzahl der IR- und ramanaktiven Schwingungen verglichen werden kann.

2.4.1.5 Ramanspektrum

Die Ramanspektroskopie ergänzt und vervollständigt den Block der Schwingungsspektroskopie. Die Spektren wurden wieder vom isolierten Feststoff bei Raumtemperatur und von Lösungen in Dimethylformamid (20° und $-20^\circ C$) aufgenommen. Bei der Aufnahme des Feststoffspektrums verfuhr man so, daß der unter Argonatmosphäre dicht verschlossene Probenbehälter aus einem Kühlbad ($-25^\circ C$) genommen, im Strahlengang des Laserlichts justiert und die Substanz möglichst rasch vermessen wurde. Die Lösungen wurden in spezielle, kühlbare Küvetten abgefüllt und vermessen.

Die Aufnahmebedingungen entsprachen denen in Abschnitt 2.2.1.3. Die Probenanregung erfolgte durch einen Argon-Ionenlaser (Erregerwellenlänge 514.5 nm). Daneben wurde auch ein Krypton-Ionenlaser mit einer Erregerwellenlänge von 647.1 nm (rotes Laserlicht) verwendet. Diese Aufnahmen (Kr^+ -Laser) lieferten jedoch keine brauchbaren Spektren.

Wegen der starken Fluoreszenz der Verbindung konnten zunächst keine vernünftigen Spektren erhalten werden. Es wurde versucht, durch eine Verbesserung des "Kristallcharakters" der Substanz eine Verbesserung der Spektren zu erreichen. In langen Kristallisationsversuchen (Abschnitt 2.2.4.2) war man bestrebt, bessere, d. h. größere Kristalle zu züchten. Der Erfolg blieb allerdings gering, und das nach wie vor mikrokristalline Pulver erlaubte nur eine geringfügige Verbesserung der Spektren.

Ein weiterer Grund für die starke auftretende Fluoreszenz wurde in dem als Probengefäß verwendeten Glasröhrchen gefunden. Dieser Effekt konnte durch

die Verwendung einer kleinen Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 mm als Probengefäß weitgehend unterdrückt werden. Die Küvette war mit einer Teflonkappe dicht zu verschließen.

Die Aufnahme des Ramanspektrums von DMF-Lösungen des C_4Li_4 erbrachte ebenfalls keine guten Spektren. Die Konzentration der Lösungen an C_4Li_4 (ca. $5 \cdot 10^{-3}$ molar) war sehr gering, so daß mögliche Schwingungsbanden wegen des starken Rauschens der Grundlinie (große Verstärkung) möglicherweise nicht erkennbar waren. Daneben verschlechterte auch hier die starke Fluoreszenz die Aufnahmebedingungen zusätzlich.

Die so erhaltenen Ramanspektren sind in Abbildung 41 gezeigt. Zum Vergleich wird in Abbildung 30 das Spektrum der Ausgangsverbindung C_2Li_2 gegenübergestellt. Die Spektren wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

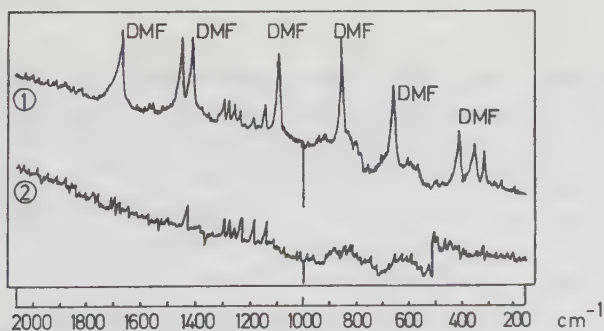


Abb. 41: ① Raman-Spektrum einer DMF-Lösung des C_4Li_4
(-20°C , Ar^+ -Laser, Erregerwellenlänge 514.5 nm)
② Feststoffspektrum (Raumtemp., Ar^+ -Laser)

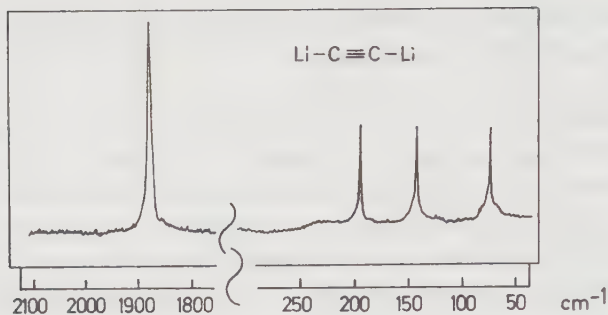


Abb. 30: Ramanspektrum des C_2Li_2 (Feststoff)
(Ar^+ -Laser: 514.5 nm, Raumtemperatur)

Molekül	cm^{-1}								
DMF	1660	1440	1406	1093	866	659	410	360	320
C_4Li_4		1287	1273	1254	1234	1170	1135	Ar^+ -Laser	
		(m)	(m)	(schw)	(schw)	(m)	(m)		
	1420							Kr^+ -Laser	
	(m)								
C_2Li_2	1885		193	143	75				

Tab. 24: Ramanschwingungen des Lösungsmittels Dimethylformamid DMF, von C_4Li_4 und C_2Li_2
(m = mittel, schw = schwach)

Die Abbildung 41 zeigt gegenüber dem Spektrum der Ausgangsverbindung (Abb. 30) ein völlig verändertes Bild. Die intensitätsstarke Ramanbande für die $C\equiv C$ -Dreifachschwingung ist wie die drei weiteren C_2Li_2 -Schwingungen völlig

verschwunden und an ihre Stelle trat das aufgezeigte Schwingungsbild des C_4Li_4 . Die Bandenlagen sind im Feststoffspektrum und im Lösungsspektrum gleich. Die Schwingung bei 1420 cm^{-1} war die einzige, die bei der Verwendung des Kr^+ -Lasers auftrat.

Insgesamt gesehen ist das erhaltene Ramanspektrum des C_4Li_4 nicht eindeutig. Die aufgezeigten Banden sind zu intensitätsschwach, und es ist anzunehmen, daß sie zu dicht zusammenliegen, d. h. einige der bezeichneten Banden sind wahrscheinlich keine echten Schwingungen, sondern vielleicht nur starke Schreibernausschläge im starken Grundrauschen des Spektrums.

Andererseits sind möglicherweise im Bereich von $900 - 700\text{ cm}^{-1}$ und um 600 cm^{-1} im starken Rauschen der Grundlinie noch Schwingungen verborgen, da an diesen Stellen die Grundlinie eine etwas andere Form besitzt. Leider ist es nicht gelungen, ein besseres Spektrum aufzunehmen, so daß damit nur das Stattfinden einer Reaktion gezeigt werden kann (Verschwinden des C_2Li_2 -Schwingungsbildes).

Das Auftreten einer neuen Verbindung wurde durch die bisherigen spektroskopischen Methoden deutlich gezeigt. Ein Beweis für das Vorliegen einer tetraedrisch gebauten C_4Li_4 -Einheit war allerdings noch nicht möglich. Neben der Diskussion des ^{13}C -Resonanzwertes bietet nun die gruppentheoretische Interpretation der Schwingungsspektren (IR und Raman) eine weitere Möglichkeit, Rückschlüsse auf Struktur und Symmetrie zu ziehen.

2.4.2 Gruppentheoretische Interpretation der Schwingungsspektren 109, 223, 224)

2.4.2.1 Grundlagen

Molekülschwingungen, wie sie im IR- und Ramanspektrum auftreten, ändern sich durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich ($4000 - 30 \text{ cm}^{-1}$). IR-aktive Schwingungen sind solche, bei denen sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert ($\Delta \mu \neq 0$). Beim Ramaneffekt dagegen tritt eine Wechselwirkung zwischen Licht und Polarisierbarkeit auf, d. h. $\Delta \alpha \neq 0$, so daß die folgenden Auswahlregeln erhalten werden:

IR-aktive	$\Delta \mu \neq 0$	$\Delta \alpha = 0$	
Schwingungen	$\Delta \mu \neq 0$	$\Delta \alpha \neq 0$	(auch ramanaktiv)
ramanaktive	$\Delta \mu = 0$	$\Delta \alpha \neq 0$	
Schwingungen			

Die Zahl der möglichen Normalschwingungen eines Moleküls ergibt sich aus der Anzahl der Freiheitsgrade. Für ein N-atomiges, gewinkeltes Molekül gibt es $3N-6$, für ein lineares Molekül $3N-5$ Schwingungen.

Maßgebend für die Schwingungen eines Moleküls ist die Molekülsymmetrie. Es ist deshalb möglich, in Verbindung mit der Symmetrietheorie und der Gruppentheorie, die Zahl der Schwingungen einer Substanz bekannter Struktur und Symmetrie zu ermitteln. Andererseits kann aus den IR- und ramanaktiven Schwingungen auf die Symmetrie einer Substanz geschlossen werden.

2.4.2.2 Methode der Bestimmung der erlaubten, aktiven Schwingungen für die T_d -Symmetrie

Von der erhaltenen Substanz C_4Li_4 wird eine tetraedrische Struktur (T_d -Symmetrie) angenommen. Der Vergleich der berechneten erlaubten Schwingungen mit den gefundenen soll die Richtigkeit dieser Annahme klären. Ein abschließender Vergleich mit weiteren Strukturen, die ebenfalls dem ^{13}C -Spektrum genügen, soll das Resultat erhärten. Folgender Weg wird dabei beschritten:

- a) Nach der Bestimmung der wahrscheinlichen Strukturmöglichkeit ermittelt man die dazugehörige Punktgruppe und entnimmt der Literatur die ihr entsprechende Charakterentafel.

Für C_4Li_4 bedeutet das: Punktgruppe T_d . Sie beinhaltet 24 Symmetrieelemente und fünf Symmetrierassen, die folgende Charakterentafel ergeben:

C_4Li_4	T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
	A_1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	-1	-1
	E	2	-1	2	0	0
	T_1	3	0	-1	1	-1
	T_2	3	0	-1	-1	1

Dabei bedeuten: A, B Freiheitsgrade (A symmetrisch, B antisymmetrisch zur Hauptachse des Moleküls)

E Schwingung ist zweifach entartet

T Schwingung ist dreifach entartet

Index 1 Schwingung ist symmetrisch zu einer C_2 senkrecht zur Hauptachse

2 Schwingung ist antisymmetrisch

- b) Man bestimmt die Zahl μ_R der Atome, die beim Einwirken der Symmetrieeoperationen unverändert bleibt.

Symmetrieoperation	mE	mC ₃	mC ₂	mS ₄	mσ _d
für C ₄ Li ₄ : μ _R	8	2	0	0	4

- c) Es wird nun die reduzible Darstellung χ_R der Punktgruppe ermittelt. Dabei gilt bei Identität E und Drehung C_n:

$$\chi_R = (\mu_R - 2) (1 + 2 \cos \varphi) \quad \text{eigentliche Rotationen}$$

Bei Inversion i ($\varphi = \pi$), Spiegelung ($\varphi = 0$) und Drehspiegelung:

$$\chi_R = \mu_R (-1 + 2 \cos \varphi) \quad \text{uneigentliche Rotationen}$$

Symmetrieoperationen	mE	mC ₃	mC ₂	mS ₄	mσ _d
χ_R	18	0	2	0	4

- d) Man bestimmt die Zahl Γ der zu erwartenden Grundschrwingungen einer bestimmten Symmetrierasse durch "ausreduzieren" der reduziablen Darstellung χ_R mit folgender Reduktionsformel:

$$\Gamma = \frac{1}{h} \sum_R m_R \chi_R \chi_{iR}$$

Γ = Anzahl der Grundschrwingungen in der jeweiligen Symmetrierasse (hier 5 Rassen)

h = Symmetrieordnung, entspricht der Zahl der Symmetrieelemente in den Gruppen (hier 24)

m_R = Anzahl der Symmetrieelemente in jeder Symmetrieklasse

χ_R = reduzible Darstellung jeder Symmetrieklasse

χ_{iR} = Charakter für die irreduzible Darstellung i bei der Symmetrieoperation R (aus der Charakterentafel zu entnehmen)

$$A_1 = \frac{1}{24} (18 + 0 + 6 + 0 + 24) = 2 A_1$$

$$A_2 = \frac{1}{24} (18 + 0 + 6 + 0 - 24) = 0$$

$$E = \frac{1}{24} (36 - 0 + 12 + 0 + 0) = 2 E$$

$$T_1 = \frac{1}{24} (54 + 0 - 6 + 0 - 24) = 1 \quad \text{für } O, R_x, R_y, R_z$$

$$T_2 = \frac{1}{24} (54 + 0 - 6 - 0 + 24) = 3 T_2$$

e) Welche der auftretenden Grundswingungen sind nun IR- bzw. ramanaktiv?

$$\chi_{IR} = \pm 1 + 2 \cos \varphi \quad + \text{ bei } E \text{ und } C_n$$

$$\chi_{ra} = 2 \pm 2 \cos \varphi + 2 \cos 2\varphi \quad - \text{ bei } \sigma, i \text{ und } S_n$$

χ_{IR} und χ_{ra} sind die irreduziblen Darstellungen des Dipolmoments bzw. der Polarisierbarkeit. Liefert das Einsetzen von χ_{IR} oder χ_{ra} in die Gleichung für Γ , der Zahl der erwarteten Grundswingungen (Absatz d), ein Ergebnis, das größer als 0 ist, so ist die Schwingungsrasse im entsprechenden Spektrum aktiv.

2 A_1	Ramanaktiv
2 E	Ramanaktiv
3 T_2	Ramanaktiv, IR-aktiv

Man erhält sieben erlaubte Grundswingungen, davon sind sieben ramanaktiv und drei IR-aktiv.

2.4.2.3 Ergebnis und Vergleich mit den vorliegenden Spektren

Es ist zu erwarten, daß in den C_4Li_4 IR- und Ramanspektren zumindest einige der gefundenen Frequenzen übereinstimmen. Da aber wegen des schlechten, kaum auswertbaren Ramanspektrums des bestrahlten Produkts C_4Li_4 die genaue Zahl und Lage der Ramanschwingungen nicht feststellbar war, läßt sich nun beim Vergleich der gefundenen IR- und "Ramanbanden" mit der Zahl der berechneten, erlaubten Grundschwingungen keine definitive Antwort geben, denn der ergänzende Vergleich IR-Spektrum auf der einen Seite und Raman-Spektrum auf der anderen war nicht möglich.

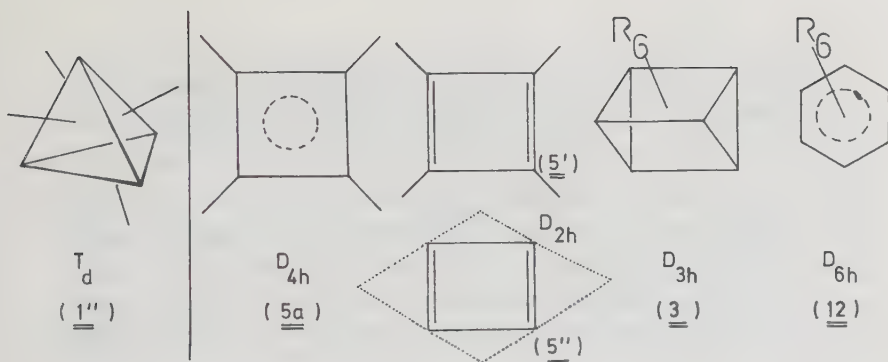
Solange die Qualität des Ramanspektrums wegen der geringen Intensität der Banden und ihrer Lage Irrtümer zuläßt, darf auch in dem formalen Übereinstimmen der Zahl der gefundenen IR-Banden mit den drei berechneten IR-Schwingungen nur ein möglicher Hinweis auf eine tetraedrische Struktur der C_4Li_4 -Spezies gesehen werden. Sollte es in späteren Versuchen gelingen, ein eindeutiges Ramanspektrum zu erstellen, das die nötigen Übereinstimmungen zeigt (Abschnitt 2.4.2.2 e)), so wird dieser Hinweis tragfähig.

Aufgrund aller spektroskopischen Ergebnisse war ein Beweis einer tetraedrischen Struktur des bestrahlten Produkts zwar nicht möglich, sie erlauben aber die Annahme einer tetraedrischen C_4Li_4 -Spezies. Zum Vergleich wurden noch von Molekülen anderer Symmetrie, die auch das vorliegende ^{13}C -NMR-Ergebnis erfüllen, die Zahl der erlaubten IR- und ramanaktiven Schwingungen ermittelt.

2.4.2.4 Berechnung der erlaubten Grundschwingungen für ausgewählte Vergleichsmoleküle

Die untersuchten Moleküle mußten dem vorliegenden ^{13}C -Spektrum Rechnung tragen. Es forderte Strukturen, die aus äquivalenten Kohlenstoffen aufgebaut waren. Dabei wurden neben weiteren C_4Li_4 -Einheiten anderer Struktur und Symmetrie auch größere Einheiten ausgewählt.

Folgende Reihe wurde untersucht:



Bei der Berechnung der erlaubten Grundschrwingungen für diese Verbindungen wurde nach der beschriebenen Methode verfahren. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 25 zusammengefaßt.

Verbindung	Bezeichnung der erlaubten Schwingungsrasen	Zahl der erlaubten aktiven Schwingungen	davon	
			IR-aktiv	ramanaktiv
$(5a)$ D_{4h}	$2a_{1g} \quad a_{2g} \quad a_{2u} \quad 2b_{1g}$ $2b_{1u} \quad 2b_{2g} \quad e_g \quad 3e_u$	11	4	7
$(5'')$ D_{2h}	$4a_g \quad a_u(-)b_{1g} \quad 3b_{1u} \quad b_{2g}$ $3b_{2u} \quad 3b_{3g} \quad 2b_{3u}$	17	8	9
(3) D_{3h}	$4a'_1 \quad 2a'_1(-)a'_2(-)3a''_2$ $5e' \quad 5e''$	17	8	14

Tab. 25: Berechnete IR- und ramanaktive Schwingungen für die aufgeführten Verbindungen

2.4.2.5 Ergebnis

Die Ermittlung der erlaubten aktiven Schwingungen und der Vergleich mit den vorliegenden Spektren läßt außer der "olefinischen" C_4Li_4 -Struktur ($\underline{5'}$) alle Verbindungen als weitere Strukturmöglichkeiten zu.

Das Vorliegen einer C_4Li_4 -Struktur ($\underline{5a}$) der Symmetrie D_{4h} dürfte jedoch äußerst unwahrscheinlich sein. Wahrscheinlicher wäre dagegen die Annahme einer Cyclobutadienstruktur ($\underline{5'}$). Aber sowohl diese wie auch die beiden C_6Li_6 -Isomeren kommen aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Ergebnisse (IR- und Felddesorptionsmassenspektroskopie) als Alternativen nicht in Frage.

2.4.3 Massenspektroskopischer Nachweis der C_4Li_4 -Einheit

2.4.3.1 Das Elektronenstoßionisations-Massenspektrum

Die Aufnahme des Massenspektrums erfolgte auf die gleiche Weise wie beim Dilithiumacetylen C_2Li_2 (vgl. Abschnitt 2.2.1.4). Es wurde ein lösungsmittelfreies, d. h. ammoniakfreies Präparat durch zweitägiges Evakuieren (Ölpumpenvakuum) und wiederholtes Spülen mit Argon hergestellt. Man füllte es unter Argonatmosphäre in das Probenziegelchen und brachte es danach in das Spektrometer ein, wobei versucht wurde, den Luftkontakt auf möglichst kurze Zeit zu beschränken. Die Aufnahmedaten entsprachen denen beim Li_2C_2 -Massenspektrum (Abschnitt 2.2.1.4). Mit dieser "herkömmlichen" Massenspektroskopie konnte schließlich das Molekülion $[C_4Li_4]^+$ mit den Massensignalen m/e 75 bzw. 76 identifiziert und nachgewiesen werden. Ein typisches Spektrum, das verglichen mit den C_2Li_2 -Peaks etwas geringere Signalintensitäten zeigt, wird in Abbildung 42a gezeigt.

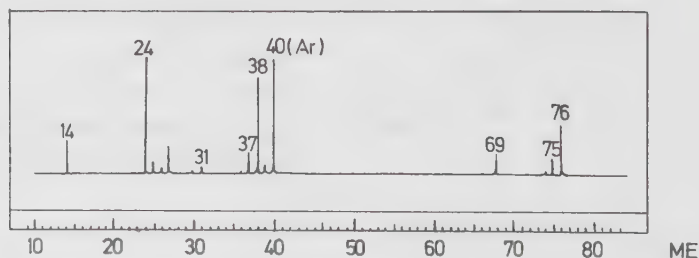


Abb. 42a: Massenspektrum des C_4Li_4 (115°C, Spalt 0,03/0,07, Energie 70 eV)

Aus dem Spektrum wurde ein Intensitätsverhältnis der Massenpeaks von $m/e = 75/76 = 0.32$ ermittelt (vgl. Abschnitt 2.4.3.3).

Neben den im Spektrum gezeigten Massenpeaks traten weitere Signale auf, die von Verunreinigungen außerhalb der Li_4C_4 -Verbindung herrührten. Dieser Untergrund konnte trotz eines Ausheizens des Gerätes nicht vollständig eliminiert werden. Durch eine Meßreihe bei verschiedenen Temperaturen, z. B. 23° , 50° , 65° , 100° , 115° und 150° konnte aber deutlich zwischen Untergrund (gleichbleibende Intensität) und C_4Li_4 -Massensignalen (anwachsende Intensität) unterschieden werden. Wegen der klareren Darstellung wurden in Abbildung 42a diese Untergrundsignale weggelassen. Das folgende Bild (Abbildung 42b) zeigt dagegen das Spektrum, in dem auch der Messung entsprechend solche Signale wiedergegeben sind.

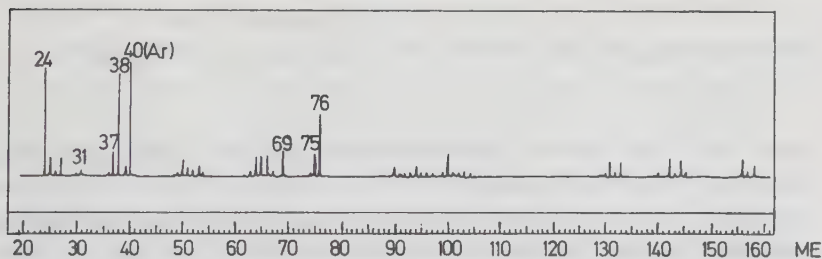


Abb. 42b: Massenspektrum des C_4Li_4

Die Signale m/e 38 und 37 für eine $[\text{C}_2\text{Li}_2]^+$ -Masseneinheit standen bei diesen Untersuchungen wohl noch für ein nicht umgesetztes Dilithiumacetylen C_2Li_2 oder auch für ein $(\text{M}-\text{C}_2\text{Li}_2)$ -Molekülbruchstück. In späteren Untersuchungen mit Hilfe der Felddesorptionsmassenspektroskopie (dabei werden allerdings hauptsächlich Molekülonen registriert) konnten diese Masseneinheiten nicht mehr beobachtet werden. Neben m/e 31 (30) für $[\text{C}_2\text{Li}]^+$ und

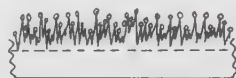
m/e 24 für C_2^+ (siehe Abschnitt 2.2.1.4) konnten wegen des starken Untergrunds außer m/e 69 $[C_4Li_3]^+$ keine weiteren Molekülbruchstücke erkannt werden. Eine weitere Verbesserung bzw. Verfeinerung des Massenspektrums wurde nicht verfolgt, da einerseits der Nachweis des $[C_4Li_4]^+$ -Molekülions trotz der auftretenden Unzulänglichkeiten gelungen war und weil andererseits die Felddesorptionsmassenspektroskopie die Möglichkeit bot, dieses Problem einfacher zu lösen.

2.4.3.2 Grundlegendes zur Felddesorptions-FD-Massenspektroskopie

Weit größere Erfolgsaussichten bot die FD-Massenspektrometrie (226 - 234), die im Gegensatz zur herkömmlichen MS in der Lage ist, im wesentlichen Molekülionen zu erfassen.

Dieses Verfahren ermöglicht massenspektrometrische Untersuchungen ohne deren Verdampfung. Unter FD-Massenspektroskopie versteht man heute eine spezielle Technik der Auftragung fester organischer Verbindungen auf eine aktivierte Feldanode (Emitter), die anschließende Felddesorption der Verbindung im ionisierten Zustand und die massenspektrometrische Analyse der Ionen. Die festen organischen Proben werden bei dieser Technik nicht verdampft (235), sondern zunächst gelöst oder suspendiert (236). Dann wird eine aktivierte Feldanode in die möglichst konzentrierte Lösung eingetaucht (emitter dipping technique).

Der Emitter ist ein vorformierter 10 μm Wolframdraht, dessen mit Graphit belegte Oberfläche technisch so behandelt wird, daß eine große Zahl von Kohlenstoffmikronadeln (ca. 30 μm) entsteht, an denen dann die hohen Feldstärken von $10^6 - 10^7 [V cm^{-1}]$ erreicht werden.



- Substanz
- C-Spitzen
- Wolframdraht

Nach dem Herausnehmen des Emitters (Feldanode) aus der Lösung bleibt ein Teil in den Zwischenräumen und an den Mikronadeln selbst haften (ca. 10^{-2} μ l). Danach wird die am Ende einer Schubstange aufgesteckte Feldanode ins Gerät eingebracht und im Vorvakuum das Lösungsmittel verdampft. Die zu untersuchende Substanz scheidet sich jetzt als feiner Belag auf oder zwischen den Mikronadeln ab.

Große Schwierigkeiten bei der Aufnahme von FD-Massenspektren, besonders bei metallorganischen Verbindungen, entstehen durch die oftmals meßtechnisch bedingte große Instabilität der Ionenströme. Dies führt einerseits dazu, daß die Ionenströme nur für kurze Zeiten (Sekunden oder Sekundenbruchteile) auftreten, und daß sie auf der anderen Seite starken Fluktuationen durch ungleichmäßige Desorption der Substanz vom Emitter unterworfen sind.

Bei der Aufnahme des C_4Li_4 -FD-Massenspektrums mußte meßtechnisch ein Kompromiß eingegangen werden, da das Spektrum aus apparativen Gründen nur elektrisch als Analogspektrum registriert wurde. Ein Abkummulieren des Spektrums vom Computer in einem "on line"-Verfahren war leider nicht möglich.

Ein langsames Scannen des Magnetfeldes über den interessierenden Meßbereich (hier $m/e = 70 - 85$) sichert die Erfassung von genügend Ionen pro Masseneinheit. Dies verbessert das Signal-Rauschverhältnis wesentlich, was angesichts der sehr geringen Totalionenströme von großem Vorteil ist. Allerdings werden dadurch Intensitätsverfälschungen möglich, da spontane, kurzzeitig existierende Verdampfungen die Intensität des gerade registrierten Ions einer bestimmten Masse beeinflussen. Die Folge solcher Effekte ist dann ein von der natürlichen Isotopenverteilung abweichendes Isotopenverhältnis. Dies ist bei FD-Aufnahmen mit elektrischer Registrierung mehr oder weniger regelmäßig, so auch in unserem Fall zu beachten.

Die FD-Messung wurde an einem Varian MAT 311 A Massenspektrometer durchgeführt ²²⁵⁾ unter Benutzung einer kombinierten EJ/FJ Ionenquelle. Durch Eintauchen des Emitters in eine ammoniakalische Lösung des C_4Li_4 wurde unter Argon-Atmosphäre die Probe auf die aktivierte Feldanode aufgebracht und das NH_3 im Vorvakuum des mit Argon gespülten Massenspektrometers verdampft. Die Optimierung der Meßbedingungen (vor allem Anodenstrom und Quellenpotentiale) erfolgte durch visuelle Kontrolle sowohl des Totalionenstromes als auch der jeweils relevanten m/e -Bereiche.

2.4.3.3 Ergebnis

Trotz starker Fluktuationen der kurzlebigen Ionenströme - sie sind u. a. bedingt durch die Feinstruktur des Emitters, die Verteilung der Probe auf dem Emitter (Konzentrationseffekte) und letztlich auch durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Probe - konnte durch cyclisches Scannen die Signalgruppe $m/e = 75, 76$ anhand der Isotopenverteilung von ^6Li und ^7Li eindeutig als $[\text{C}_4\text{Li}_4]^+$ nachgewiesen werden.

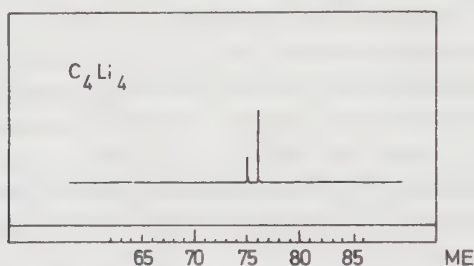


Abb.43: optimiertes FD-Spektrum des $\text{C}_4^6\text{Li}^7\text{Li}_3$ bzw. C_4^7Li_4

In keinem Fall waren Spezies der Zusammensetzung $[(\text{C}_2\text{Li}_2)_n]^+$ für $n = 1$ oder ≥ 3 beobachtbar. Abgesehen von Zersetzungsprodukten der Probe durch chemische Reaktion mit feuchter Luft, wie sie anfänglich angezeigt wurden, konnte immer nur $m/e = 75, 76$ nachgewiesen werden.

Angeichts des Druckes von $p < 10^{-6}$ Torr ist es beliebig unwahrscheinlich, daß diese Probe durch eine feldinduzierte, quantitative Reaktion von C_2Li_2 zu C_4Li_4 auf der Emitteroberfläche entsteht.

Auch feld- und thermisch induzierte Zerfälle von Oligomeren mit $n > 3$ sind aus energetischen Gründen auszuschließen. Es wurden sowohl die Anodentemperatur, die für die Energie der desorbierten Spezies verantwortlich ist, als auch die Feldstärke nach beiden Seiten variiert. Es wurden niemals Hinweise auf andere $[(\text{C}_2\text{Li}_2)_n]^+$ -Spezies erhalten.

2.4.3.4 Li-Isotopenverteilung²⁰⁸⁾ und Intensitätsverhältnis der FD-Signale

Das Auftreten von zwei Massensignalen $m/e = 75$ und 76 hat seine Ursache in der natürlichen Isotopenverteilung des Lithiums:

$${}^6\text{Li} = 7.1 \% \qquad {}^7\text{Li} = 92.9 \%$$

Für die Verbindung C_4Li_4 gibt es fünf Kombinationsmöglichkeiten von $m/e = 72 - 76$ mit einem prozentualen Lithiumanteil, der sich nach folgender Tabelle 26 errechnen läßt:

$a = {}^6\text{Li}$ $b = {}^7\text{Li}$		$\frac{(a+b)^4}{a^4 + 4a^3b + 6a^2b^2 + 4ab^3 + b^4}$ $0.07^4 + 4 \cdot 0.07^3 \cdot 0.929 + 6 \cdot 0.07^2 \cdot 0.929^2 + 4 \cdot 0.07 \cdot 0.929^3 + 0.929^4$			
Spezies	$\text{C}_4{}^6\text{Li}_4$	$\text{C}_4{}^6\text{Li}_3{}^7\text{Li}$	$\text{C}_4{}^6\text{Li}_2{}^7\text{Li}_2$	$\text{C}_4{}^6\text{Li}{}^7\text{Li}_3$	$\text{C}_4{}^7\text{Li}_4$
m/e	72	73	74	75	76
%Li	0.24	1.31	2.5	21.47	74.48
 nicht erfaßbar					

Tab. 26: prozentualer Li-Isotopenanteil, bestimmt anhand der natürlichen Häufigkeit

Bezieht man aber in die Rechnung den ${}^{13}\text{C}$ -Isotopenanteil mit 1.1 % und ${}^{12}\text{C}$ -Anteil mit 98.9 % mit ein, so erhält man für die beiden Massensignale 75 und 76 aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung folgenden prozentualen Anteil der möglichen C_4Li_4 -Massensignale:

m/e	75	76
%-Anteil	24.19	73.13

Das daraus zu ermittelnde ideale Massensignalverhältnis $m/e = 75/76$ beträgt 0.33. Diesem idealen Verhältnis steht das tatsächliche Intensitätsverhältnis von $m/e = 75/76 = 0.45/1.3 = 0.35$ gegenüber. Beachtet man noch das gefundene Intensitätsverhältnis im Elektronenstoß-Massenspektrum des Abschnitts 2.4.3.1 $m/e = 0.32$, so kann man eine relativ gute Übereinstimmung der gefundenen mit den idealen Intensitätswerten feststellen.

2.4.4 Versuch einer eindeutigen Strukturklärung durch eine Röntgenstrukturanalyse

Voraussetzung zur Aufklärung der Struktur eines unbekannten Feststoffs ist immer das Vorliegen von möglichst fehlerfreien Kristallen ausreichender Größe. Große Einkristalle gestatten es, diesen geometrisch zu vermessen. Seine Symmetrie und sein Kristallsystem sind auf diese Weise feststellbar. Liegt die Verbindung pulvrig vor, so kann manchmal der kristalline Zustand durch eine mikroskopische Betrachtung beurteilt werden. Vielfach kann aber erst durch das Anfertigen einer Debye-Scherrer-Aufnahme entschieden werden, ob die Probe kristallinen oder amorphen Charakter besitzt, denn das Auftreten von Linien auf dem Debye-Scherrer-Film ist nur durch Reflexion des Röntgenstrahls an den Gitterebenen eines Kristalls möglich. Ist weiter das Kristallsystem der Probe bekannt, so können die Indices der Reflexe, genaue Zellkonstanten und die Intensitäten abgeleitet werden (237, 238).

2.4.4.1 Debye-Scherrer-Aufnahme des C_4Li_4 ²¹⁹⁾

Um den kristallinen Charakter der C_4Li_4 -Spezies und damit die Möglichkeit einer Röntgenstrukturanalyse beurteilen zu können, wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt. Dazu füllte man eine Probe unter Argon-Atmosphäre in ein spezielles Glasröhrchen, das zugeschmolzen wurde. Nach dem Justieren des Probenröhrchens im Zentrum der Aufnahmekammer startete man die Aufnahme. Leider konnte die Aufnahme nur bei Zimmertemperatur durchgeführt werden, so daß während der langen Aufnahmedauer von etwa 3 Stunden eine Zersetzung der Substanz nicht ausgeschlossen werden konnte.

Trotzdem war das Ergebnis positiv. Deutlich waren auf dem Röntgenfilm eine Reihe von Reflexen zu erkennen. Sie sind auf dem nachfolgenden Bild 44 wiedergegeben.

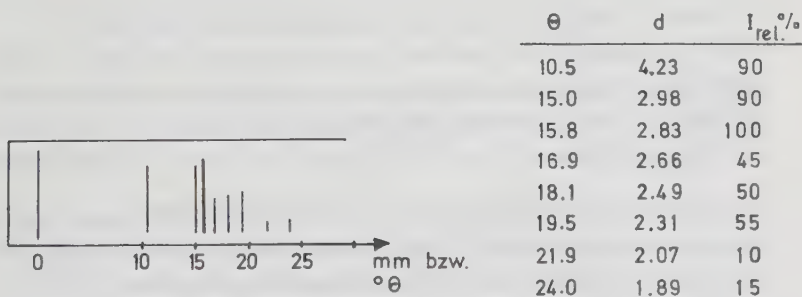


Abb. 44: Debye - Scherrer-Aufnahme des C_4Li_4 mit tabellarischer Angabe der relativen Intensitäten I der Reflexe (Strichdiagramm).

$$\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418, \quad \lambda = 2d \sin \theta, \quad d = \lambda / 2 \sin \theta \text{ (Netzebenenabstand)}$$

Das erste ableitbare Ergebnis war demnach: Das vorliegende C_4Li_4 -Pulver hat kristallinen Charakter. Mikroskopische Untersuchungen machten aber deutlich, daß die C_4Li_4 -Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung noch erheblich zu klein waren. Die Bestimmung ihrer Größe war das zweite Ergebnis dieser Untersuchung. Anhand eines Okularmaßstabes wurde ihre Größe auf 0.01 - 0.02 mm geschätzt. Untersuchbare Kristalle sollten aber eine Größe von 0.3 mm ($\pm$ 0.2 mm) haben. Eine Röntgenstrukturuntersuchung war demnach nicht möglich.

2.4.4.2 Kristallisationsversuche

Durch unterschiedliche Kristallisationsmethoden wurde versucht, die Korngröße der C_4Li_4 -Kristalle zu verbessern.

- a) Die Kristallisationsversuche aus DMF-Lösungen wurden nicht weiter verfolgt, da es nicht gelang, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Selbst bei $0^\circ C$ und einem Druck von 10^{-4} Torr konnte nur eine feuchte Kristallmasse erhalten werden.
- b) Daneben versuchte man, aus ammoniakalischer Lösung bessere C_4Li_4 -Kristalle zu gewinnen. Über einen Zeitraum von 14 Tagen wurde eine NH_3 -Lösung in einem Kältebad auf $-32.5^\circ C$ gehalten. Durch das sehr langsame Abdampfen des NH_3 sollte ein besseres Kristallwachstum erzielt werden.

Gleichzeitig wurden verschiedene Temperaturprogramme getestet: Schnelles Abdampfen des Ammoniak und Konzentrieren der Lösung. Darauf folgte eine langsame Abdampfphase. Diese Vorgänge wurden durch eine entsprechende Temperaturwahl des Kältebades wiederholt. Die an der Gefäßwand abgeschiedenen Kristalle der einzelnen Zonen wurden untersucht.

Schließlich versuchte man noch, mit einem unter dem Mikroskop an einer Glasfaser befestigten C_4Li_4 -Kristall, eine konzentrierte NH_3 -Lösung zu impfen, um das Kristallwachstum auf diese Weise anzuregen.

Alle Versuche führten letztlich mit geringfügigen Unterschieden zu gleichen Teilerfolgen. Die augenscheinlich größeren Kristallbezirke erwiesen sich unter dem Mikroskop nur als Zusammenklumpungen kleinerer Kristalle, deren Größe jetzt auf 0.05 bis 0.06 mm geschätzt wurde.

Mit diesen C_4Li_4 -Kristallen wurden sowohl die IR- und Ramanmessungen (Abs. 2.4.1.4-5) wie auch die Debye-Scherrer-Aufnahme durchgeführt. Die Meßergebnisse konnten qualitativ verbessert werden, für eine Röntgenstrukturuntersuchung war die erreichte Kristallgröße nicht ausreichend.

- c) In einem weiteren Versuch war man bestrebt, durch Sublimation des C_4Li_4 -Pulvers die Korngröße der Kristalle zu verbessern.

Dazu wurde das mikrokristalline C_4Li_4 -Pulver unter Argon in eine kleine Sublimationsbirne gefüllt, deren Kühlfinger sowohl an den Kühlkreislauf eines Kryostaten angeschlossen werden konnte, der aber auch mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff zu kühlen war. Bei einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} Torr und Kühlbadtemperaturen von -20°C , -10°C , 0°C und $+5^\circ\text{C}$ versuchte man die Probe zu sublimieren.

Es zeigte sich aber sehr bald, daß die Temperaturbereiche -20° , 0° und $+5^\circ\text{C}$ nicht geeignet waren. Bei den höheren Temperaturen zerfiel die Substanz nach 3 bis 4 Tagen, d. h. sie wurde grau. Bei der tieferen Temperatur waren selbst nach 10-tägiger Sublimationsdauer nur Spuren von Sublimat am Kühlfinger festzustellen.

Bei einer Badtemperatur von etwa -10°C und einer Kühlung des Fingers mit Trockeneis konnte nach einer 12-tägigen Sublimationsdauer etwa $1/80$ bis $1/100$ der eingesetzten C_4Li_4 -Menge als sublimiertes Material wiedergewonnen werden.

Die mikroskopische Untersuchung erbrachte aber auch hier kein besseres Ergebnis. Die Größe der teilweise gut ausgebildeten Kristalle lag bei ca. 0.05 mm .

Da wegen des zu geringen "Kristallisationsgrades" keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden konnten, wurde im folgenden Bild versucht, die im Mikroskop beobachteten Kristalle wiederzugeben. Sie bestanden, soweit erkennbar, aus Kristallstämmen, die durch relativ große Flächen begrenzt waren.

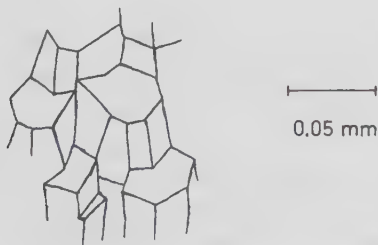


Abb. 45: Versuchte Wiedergabe der im Mikroskop beobachteten C_4Li_4 -Kristalle

2.4.4.3 Ergebnis

Durch die verschiedenen Kristallisationsversuche gelang es zwar, die Qualität der C_4Li_4 -Kristalle zu verbessern, doch für eine anschließende Röntgenstrukturuntersuchung war ihre Größe bei weitem nicht ausreichend. Die angefertigte Debye-Scherrer-Aufnahme bestätigte lediglich den kristallinen Charakter der Substanz. Eine Indizierung der Reflexe konnte nicht erfolgen, da das Kristallsystem des C_4Li_4 unbekannt ist. Damit war gleichzeitig der Weg zu weiterer Information wie Intensitätsberechnungen, Bestimmung der Gitterabstände und der Zellkonstanten verwehrt.

Ein Vergleich der Zellkonstanten mit den theoretisch berechneten Abständen wäre der erstrebte Abschluß dieser Arbeit gewesen. Leider gelang es nicht, diesen Schritt zu realisieren.

2.5 Chemische Versuche, angestellt, um die tetraedrische Struktur des C_4Li_4 zu erhärten

2.5.1 Hydrolyse des C_4Li_4

In Vorversuchen konnte bei der Hydrolyse des C_4Li_4 -Pulvers bzw. seiner DMF-Lösung eine Gasentwicklung festgestellt werden. Um nun die Natur und das Volumen des entweichenden Gases feststellen zu können, verfuhr man genauso, wie es im Abschnitt 2.2.2.3 beim Li_2C_2 beschrieben ist.



Gleichung 7: Hydrolysegleichung des C_4Li_4

Zur Identifizierung des Gases wog man unter Argonatmosphäre eine bestimmte Menge des C_4Li_4 -Pulvers (ca. 20 mg) in das Reaktionsgefäß ab (Abb. 32). Durch Zugabe von 5 - 10 ml Cyclohexan erreichte man, daß das C_4Li_4 als Suspension vorlag und das bei der Hydrolyse vermutlich entstehende Acetylen jetzt langsamer aus der Suspension entwich. Nach der Zugabe von ca. 20 mg Wasser konnte das Gas in einem kleinen Meßrohr (5 ml Volumen sind ausreichend) der Apparatur, das vorher mit trockenem Aceton gefüllt wurde, aufgefangen werden. Da die Löslichkeit des Acetylen in Aceton sehr hoch ist (2500 cm^3 in 100 ml Aceton ²¹³), kann die acetonische Gaslösung direkt aus dem Auffangrohr entnommen werden.

Zur Identifizierung spritzte man nun eine Lösung des Hydrolysegases in Aceton und eine Acetonlösung von Acetylen in den Gaschromatographen ein (Kapillar-Gaschromatograph, 50 m-Carbowaxsäule, Raumtemperatur). Beide Proben wiesen die gleichen Retentionszeiten (235 Sekunden) auf. Das Gas konnte so als Acetylen bestimmt werden. Eine weitere Identifizierung des Gases erreichte man, wenn das Hydrolysegas nicht in Aceton, sondern in eine ammoniakalische Silber - salzlösung eingeleitet wurde. Auf diese Weise konnte man aus der Lösung Silberacetylid Ag_2C_2 ausfällen, das nach der Isolierung und Trocknung wegen seiner Explosionsneigung leicht identifiziert werden konnte.

Bei der Messung des Gasvolumens wurden wieder Apparatur und Verfahren aus Abschnitt 2.2.2.3 übernommen. Eine DMF-Lösung oder eine Cyclohexansuspension einer genau eingewogenen Menge C_4Li_4 (38 mg, 0.5 mmol) wurde mit der stöchiometrischen Menge (36 mg) entgasten und gekühlten Wassers hydrolysiert. Das entweichende Acetylen wurde nun in einem graduierten Auffangrohr, in dem es eingefülltes, kaltes Cyclohexan ($-10^\circ C$) verdrängte, gesammelt. Das Auffangrohr tauchte dabei so weit in ein Cyclohexanbad ein, daß das überstehende Volumen etwa dem erwarteten Gasvolumen entsprach, in unserem Fall 22.1 ml Acetylen. Eine Verfälschung des gemessenen Gasvolumens konnte man so vermeiden.

Das Verwenden von gekühltem Wasser und Cyclohexan und eines Ultraschallbades zum Entgasen der Flüssigkeiten lieferte schließlich 21.5 und 21.8 ml Acetylen, das entsprach einer Ausbeute zwischen 97.7 und 98.8 %. Dieses Ergebnis untermauert bereits früher erzielte Ergebnisse:

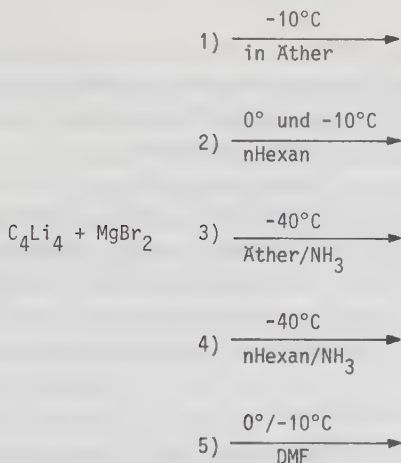
1. Der vielfach postulierte ^{37, 38)} und in vielen Reaktionsschemata skizzierte Zerfall ^{39 - 41)} eines Tetrahedrans in zwei Moleküle Acetylen (Abschn. 1.2.5.1) wurde hier **möglicherweise** bestätigt.
2. Die ¹³C-chemische Verschiebung, die IR- (und Raman-) spektren erlauben eine tetraedrische Struktur der C_4Li_4 -Spezies. Die als Strukturalternativen angesehenen Verbindungen 3, 5, 5a und 12 (Abschn. 2.4.2.4) werden nach dem Ergebnis des Hydrolyseversuches als weitere Strukturmöglichkeiten unwahrscheinlich oder sie sind auszuschließen. So sollte die Hydrolyse von (5) Cyclobutadien ergeben, welches bekanntlich dimerisiert und nicht dissoziiert ⁴³⁾. Auszuschließen ist dagegen ein nahezu 100 %-iger Zerfall der Prisman (3)- und der benzolischen (12)-Struktur in Acetylen. IR-spektroskopische Ergebnisse finden hier eine Bestätigung.

Für sich alleine stehend ist dieses Ergebnis wieder kein direkter Beweis für ein Tetrahedran. In Verbindung mit den übrigen Daten und Ergebnissen ist es aber ein neuer Hinweis in Richtung des Tetralithiumtetrahedran.

2.5.2 Darstellungsversuch von Derivaten

2.5.2.1 Umsetzung des C_4Li_4 mit wasserfreiem Magnesiumdibromid $MgBr_2$

Die Reaktion mit Magnesiumbromid wurde gewählt, da das Magnesium in manchen Punkten dem Lithium sehr ähnlich ist. Es sollte untersucht werden, ob das Lithium im C_4Li_4 gegen einen Rest $-MgBr$ austauschbar ist, oder ob gebildete und nachweisbare Molekülbruchstücke Rückschlüsse auf die Ausgangsverbindung zuließen. Obwohl die Lösungsmittelfrage die Erfolgsaussichten für die Reaktionen erheblich einschränkte, versuchte man doch, in der Hoffnung auf geringfügige Löslichkeit der einzelnen Reaktionspartner, folgende Reaktionen durchzuführen:



Dabei wurde das C_4Li_4 (19 mg) als Lösung (NH_3 oder DMF) bzw. als Suspension (Äther, n-Hexan, Cyclohexan) im Reaktionsgefäß bei der jeweiligen Temperatur vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurde dann das Magnesiumdibromid (46 mg) zunächst in Form des frisch hergestellten Ätherats (Abschnitt 3.2.5) zugetropft.

Bei der zweiten Reaktion wurde bei gleichem Ansatz der Äther des $MgBr_2$ -Ätherats abgezogen und unter Argonatmosphäre durch absolutes n-Hexan bzw. Cyclohexan ersetzt. Diese Lösung wurde dann ebenfalls bei $0^\circ C$ bzw. $-10^\circ C$

zur Suspension des Li_4C_4 in n-Hexan bzw. Cyclohexan getropft. Nach ca. zweistündigem Rühren wurden die überstehenden Lösungen spektroskopisch untersucht.

Doch weder das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Lösungen (Raumtemperatur, TMS ext., Loch (ext.) Aceton- d_6 , Scans 2000) noch das IR-Spektrum (Film) zeigten Signale oder Schwingungen. Nach der Isolierung des Rückstands durch Abziehen des Lösungsmittels bei 10°C und dem Lösen in flüssigem Ammoniak (ca. 100 ml) trat neben den noch schwach sichtbaren Signalen der verwendeten Lösungsmittel nur das Signal der Ausgangsverbindung bei 57.2 ppm auf. Es hatte also keine Reaktion stattgefunden.

In den Reaktionen 3) und 4) wurde bei -40°C eine Lösung des C_4Li_4 (10 bis 15 mg) in ca. 100 - 150 ml flüssigem Ammoniak vorgelegt und dazu unter äußerer Kühlung der Lösung das vorgekühlte Magnesiumbromidätherat oder eine Lösung in n-Hexan bzw. Cyclohexan zuge tropft.

Bei diesem Versuch verhinderte die notwendige Arbeitstemperatur von -40°C eine Reaktion. Es war deutlich zu beobachten, wie das Magnesiumdibromid sofort "ausgefroren" wurde. Auch nach längerem Rühren (2 Std.) konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum nur das Signal der Ausgangsverbindung bei 57.2 ppm neben den Hexansignalen beobachtet werden. Auch hier kam es zu keiner Reaktion.

Im Versuch 5) wurde so verfahren wie bei Reaktion 3) und 4). Zur vorgelegten DMF-Lösung des C_4Li_4 wurde unter Rühren und in Argonatmosphäre eine "Lösung" des Magnesiumdibromids in Dimethylformamid zugegeben. Dazu wurde wieder der Äther des MgBr_2 -Ätherats abgezogen und durch trockenes DMF ersetzt. Obwohl keine Lösung erkennbar war, gab man das Gemenge bei 0°C in einer Portion zur C_4Li_4 -Lösung. Es wurde noch zwei Stunden bei 0°C gerührt und danach die überstehende DMF-Lösung spektroskopisch untersucht. Es konnte kein Nachweis einer Reaktion gefunden werden. Das ^{13}C -Spektrum zeigte neben den DMF-Signalen wieder nur das Signal der C_4Li_4 -Ausgangsverbindung.

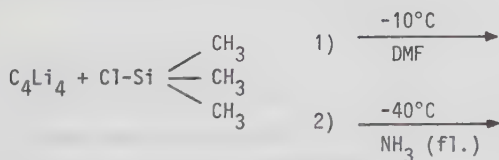
Das Ausbleiben jeglicher Reaktion hat sicher seinen alleinigen Grund im Fehlen geeigneter Lösungsmittel, denn das C_4Li_4 selbst muß als eine sehr reaktive Verbindung angesehen werden (z. B. heftiger Hydrolysevorgang).

In der Versuchsreihe war immer mindestens ein Reaktionspartner im verwendeten Lösungsmittel unlöslich. Im Fall der Lösungsmittelkombination Äther/ NH_3 wurde das Magnesiumdibromid bei -40°C ausgefroren, so daß ebenfalls keine Reaktion zu beobachten war. Durch das negative Ergebnis der Versuchsreihe konnte keine chemische Bestätigung der C_4Li_4 -Struktur gefunden werden.

2.5.2.2 Umsetzung des C_4Li_4 mit Trimethylchlorsilan

Bei dieser Reaktion wurde ein Austausch der Lithiumatome gegen die Trimethylsilangruppe $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ erwartet. Bei einem solchen gegenseitigen Austausch könnte durch die Größe und Sperrigkeit der Silangruppen eine Stabilisierung des C_4 -Tetraeders möglicherweise erzwungen werden. Obwohl ein gleichzeitiger Austausch unter Erhalt des C_4 -Gerüsts als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden muß, erhofften wir doch, definierte, registrierbare Bruchstücke, die chemische Rückschlüsse auf die C_4Li_4 -Struktur zuließen, zu finden.

Vorwegnehmend sei bemerkt, daß die Lösungsmittelfrage auch bei dieser Reaktion das Hauptproblem war.



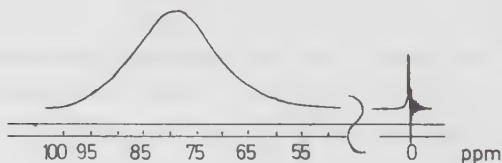
Das absolute Trimethylchlorsilan wurde in DMF gelöst. Diese Lösung färbte sich aber sehr schnell braun. Wurde es dagegen direkt in die DMF-Lösung des C_4Li_4 getropft, so trat der gleiche Effekt mit einer geringen Verzögerung auf. Ehe die Reaktionslösung völlig dunkel wurde, schien das Stattfinden einer Reaktion durch das Auftreten eines Niederschlages angedeutet.

Die gleiche Reaktion wurde anschließend in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Dabei kühlte man in einem Tropftrichter das Trimethylchlorsilan von außen mit Trockeneis auf etwa -35°C ab und tropfte es langsam zu der gut gerührten C_4Li_4 -Lösung in NH_3 . Fast augenblicklich fand eine Reaktion unter Wärmeentwicklung statt, und das Lösungsmittel NH_3 sprudelte trotz guter Kühlung kurze Zeit heftig auf. Es entstand ein weißer Niederschlag. Doch schon nach relativ kurzer Zeit veränderte sich die Lösung zusehends, und sie wurde schließlich dunkel.

Der isolierte Niederschlag wurde als LiCl identifiziert (Abschnitt 3.2.16). Die Menge des gebildeten Lithiumchlorids stand allerdings in keinem sinnvollen stöchiometrischen Verhältnis zu der des eingesetzten C_4Li_4 . 60 - 70 % des ursprünglichen Lithiums im C_4Li_4 lagen jetzt als LiCl vor, und obwohl die Reaktion nicht vollständig ablief, konnte kein Ausgangsprodukt mehr festgestellt werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum der vom Niederschlag abgetrennten Lösung trat das Signal der Trimethylsilangruppe $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ nur leicht verändert auf. Es war intensitätsschwächer und in der Basis breiter geworden. Daneben hatte das Signal jetzt im flacheren Anstieg mehrere kleine Seitenbanden. Die Lage des Signals war leicht zum TMS Signal auf 0.1 ppm verschoben. Die Zuordnung dieses Signals zu einer $\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ -Gruppierung sollte erlaubt sein, da die Protonenresonanzen der Methylgruppen in dem gefundenen Bereich erscheinen²⁶³). Weitere Signale konnten nicht beobachtet werden.

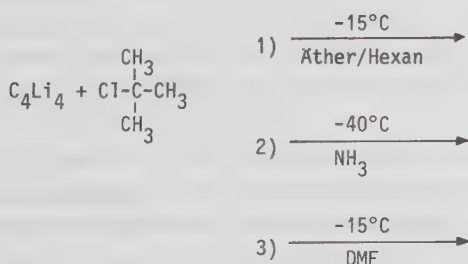
Ebenso zeigte das ^{13}C -Spektrum lediglich das Verschwinden des C_4Li_4 -Signals an. Zwar war im Bereich von etwa 100 bis 55 ppm ein breites, rundes "Signal" entstanden, doch konnte in Wiederholungsversuchen weder der Grund für diesen Effekt gefunden werden, noch konnte dieser Effekt unterdrückt bzw. zu einem definierten Peak eingeengt werden.



Ein definiertes Bruchstück wie etwa ein erwartetes disubstituiertes Acetylen $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ oder ein unsymmetrisches Acetylen $\text{LiC}\equiv\text{C-SiMe}_3$ konnten aus obigem Grund nicht identifiziert werden, so daß sich das Ergebnis dieser Reaktion auf die Aussage beschränken muß, daß wohl möglicherweise eine Reaktion stattgefunden hat, die Bruchstücke spektroskopisch aber nicht erkannt werden konnten (vergl. Abschnitt 3.2.16).

2.5.2.3 Umsetzung des C_4Li_4 mit t-Butylchlorid

Dieser Versuch entspricht prinzipiell der Reaktion mit Trimethylchlorsilan des vorausgegangenen Versuchs. Auch hier wurde ein Austausch der Lithiumatome gegen die t-Butylgruppe erwartet. Dem Versuch kommt aber insofern noch andere Bedeutung zu, als eine Arbeitsgruppe um G. Maier²¹³⁾ vermutet, das Tetrahdranderivat $\text{C}_4(\text{t-Bu})_4$ Tetra-t-Butyl-Tetrahedran synthetisiert zu haben. Es ist zwar nicht zu erwarten, daß mit der angesetzten Reaktion eine Umwandlung des C_4Li_4 in ein $\text{C}_4(\text{t-Bu})_4$ möglich ist, aber aufgrund anderer Eigenschaften des t-Butylchlorids erhofften wir uns bessere Ergebnisse als im vorhergegangenen Versuch. Folgende skizzierte Reaktionen wurden durchgeführt (Abschnitt 3.2.17):



Bei der Durchführung wurde das Lösungsmittelgemisch Äther/n-Hexan nur formell getestet, da es von G. Maier bei der Synthese des vermuteten Tetra-t-Butyl-Tetrahedrans verwendet wurde. Wie erwartet, war hier keine Reaktion feststellbar, das C_4Li_4 war unlöslich.

Ähnlich verlief der Versuch bei der Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel. Beim Zutropfen des t-Butylchlorids wurde es bei einer Reaktionstemperatur von -40°C sofort fest. Es fand keine Reaktion mehr statt.

Beim Einsatz von DMF als Lösungsmittel konnten diese Nachteile vermieden werden. Das t-Butylchlorid löste sich nur sehr schlecht in DMF, trotzdem war beim Zutropfen einer solchen Lösung zu einer Lösung des C_4Li_4 sofort eine Reaktion beobachtbar: Es fiel erneut ein weißer Niederschlag aus. Daneben bildete sich bereits nach kurzer Zeit eine graue Substanz, die fein verteilt in der Lösung schwebte. Nach kurzem Stehenlassen setzte sie sich über dem weißen Niederschlag als dunkelgraue Schicht ab. Die überstehende Lösung blieb klar.

Die Untersuchung der Niederschläge ergab in dem einen Fall Lithiumchlorid durch einen Nachweis des Metalls wie auch des Halogens. Im dunklen Niederschlag konnte ebenfalls Lithium nachgewiesen werden. Beim Verbrennen am Platindraht trat neben der charakteristischen karminroten Li-Färbung noch ein leichtes Rußen auf, daß die Vermutung von organischen Anteilen zuließ. Eine mengenmäßige Bestimmung der Niederschläge war nicht möglich, da sie nur teilweise zu trennen waren.

Die Untersuchung der Lösung erbrachte folgende Ergebnisse:

Im ^1H -NMR-Spektrum waren neben den Lösungsmittelsignalen erneut die Signale des Ausgangs-t-Butylchlorids zu beobachten. Das Signal der Methylgruppen war jetzt nicht mehr so scharf, die Basis des Signals war breiter geworden und es war insgesamt etwas zu niedrigerem Feld verschoben (1.25 - 1.28 ppm).

Im ^{13}C -Spektrum trat eine Vielzahl von Linien auf. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf TMS (ext. Standard). Unter Verwendung von d_6 -Aceton als Locksignal (ext.) konnten bei 2500 Scans die folgenden Signale registriert werden:

ppm	163.5	95.6	81.6	63.7	35.9	31.1	30.2	29.0
	28.1	26.9	25.2	20.6				

Anhand von Vergleichsdaten (Abschnitt 2.2.1.5) wurden die nachstehenden Verbindungen als Strukturmöglichkeiten den Signalen zugeordnet:

DMF	163.5	35.9	20.6	
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Li}$	28.1	25.2	95.6	63.7 *)
(1) (2) (3) (4)	(1)	(2)	(3)	(4)
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	30.2	26.9	81.6	
(1) (2) (3)	(1)	(2)	(3)	
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{Cl}$	29.0	31.1		
(1) (2)	(1)	(2)		

Die Intensitäten der Peaks waren selbst bei 2500 - 3000 Scans nicht sehr groß. Sie waren beim t-Butylacetylen-Lithium aber deutlich größer als beim Di-t-Butylacetylen.

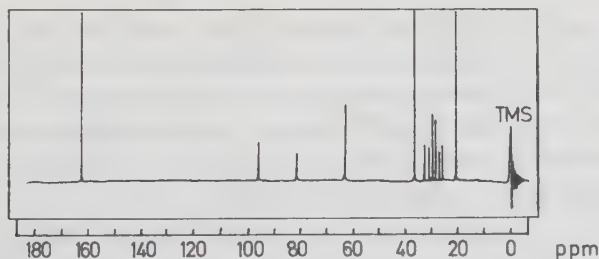


Abb. 46: ^{13}C -Spektrum der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung des C_4Li_4 mit t-Butylchlorid in DMF

Dieses außerordentlich wichtige Ergebnis bestätigt durch das Auftreten acetylenischer Bruchstücke das Resultat des Hydrolyseversuchs (Abschnitt 2.5.1) und weist erneut deutlich auf das Vorliegen einer Tetrahedranstruktur hin.

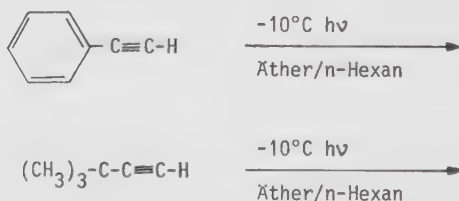
*) siehe auch Nachtrag

2.5.3 Darstellungsversuche weiterer Verbindungen nach den Syntheseprinzipien des C_4Li_4

Abschließend seien hier noch die Versuche skizziert, aus verschiedenen substituierten Acetylenen durch Photoreaktionen zu Reaktionsprodukten zu gelangen, die dem C_4Li_4 ähnlich waren. In Anlehnung an die Tetralithium-tetrahedransynthese wurde bei dieser Versuchsreihe nur wenig am Darstellungsweg geändert. Den anderen verwendeten Lösungsmitteln entsprechend wurde in einem Temperaturbereich von 0° bis $-15^\circ C$ bestrahlt. Der apparative Aufbau blieb unverändert. Der Versuchsablauf wurde spektroskopisch (1H -NMR und ^{13}C -NMR) verfolgt und beurteilt.

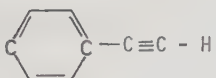
2.5.3.1 Bestrahlung der monosubstituierten Phenyl- und t-Butylacetylene

Man ging zunächst aus von den unsymmetrischen Acetylenen Phenyl- ²³⁹⁾ und t-Butylacetylen ²⁴⁰⁾, wenngleich die Erfolgsaussichten gering waren, durch Bestrahlung zu tetraedrisch gebauten Produkten zu gelangen, da beide Verbindungen noch α -Wasserstoffe besaßen. Ein Gelingen der Reaktion im Sinne einer Tetrahedranbildung würde den theoretischen Untersuchungen zufolge zu einer sehr energiereichen Spezies führen.



Die Bestrahlung wurde in der in Abbildung 36 gezeigten Apparatur durchgeführt. Bestrahlt wurden bis zu 10 Stunden Äther/Hexanlösungen der Acetylene bei $-10^\circ C$ mit einer Hanovia TQ 150 Quecksilberlampe.

Die Bestrahlungen verliefen dann auch gemäß den Erwartungen. Anhand der ^1H -NMR- und der ^{13}C -Spektren konnte keine Reaktion festgestellt werden. Die Lösungen lagen auch nach der Bestrahlung unverändert vor. So konnte nach der Bestrahlung durch ein Abziehen des Lösungsmittels zumindest das Phenylacetylen in ca. 90 %-iger Ausbeute wiedergewonnen werden. Wegen des niedrigen Siedepunktes von t-Butylacetylen (37°C) gelang das hier nicht.

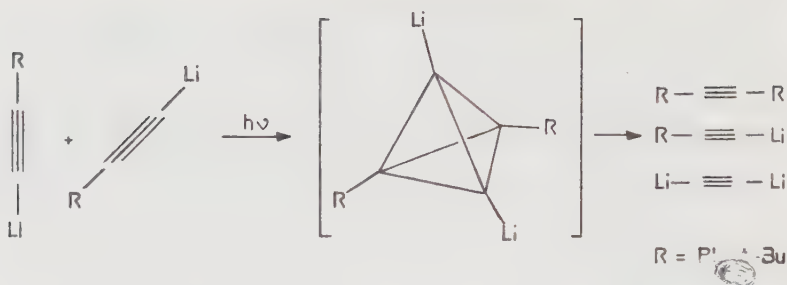
				122.1	128.6	83.6	76.7
1	2	3	4	(1)	(2)	(3)	(4)
				ppm			
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$				30.9	27.2	93.0	66.4
(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)

Tab. 27: ^{13}C -chem. Verschiebungen in CDCl_3 und n-Hexan, TMS (ext. Standard)

2.5.3.2 Bestrahlung der Lithiumacetylene

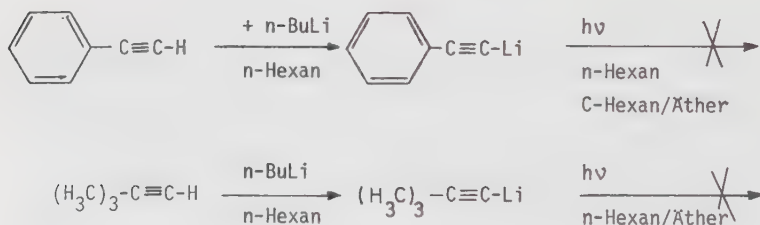
In einem weiteren Reaktionsschritt wurden zunächst die acetylenischen Wasserstoffe durch Lithium ersetzt. Dabei sollte zunächst getestet werden, ob der Stabilisierungseffekt des Lithiums groß genug war, um eine Reaktion etwa zu einem instabilen Tetrahdranderivat als Zwischenprodukt zu ermöglichen (stabile Tetahdranstufen waren bei dem unsymmetrischen Ausgangsacetylen nicht zu erwarten).

Zur Feststellung dieser Reaktionsmöglichkeit war diese Photoreaktion sehr gut geeignet. Verließ nämlich die Reaktion über eine instabile Tetrahdranzwischenstufe, so sollte dies an den Reaktionsprodukten, den Tetrahdranzerfallsprodukten, klar erkennbar sein.



Gleichung 8: Reaktionsschema der Photoreaktion von unsymmetrisch substituierten Lithiumacetylenen

Wie durch Gleichung 8 deutlich wird, läßt der Zerfall eines solchen tetraedrischen Zwischenprodukts nicht nur die Ausgangsverbindung als Zerfallsprodukt zu, sondern es sind auch die gezeigten symmetrisch substituierten Acetylene C_2Li_2 und C_2R_2 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{t-Bu}$) möglich, die inzwischen leicht zu identifizieren sind. Das Auftreten, d. h. der spektroskopische Nachweis von Produkten dieser Oberkreuzreaktion bzw. des Oberkreuzzerfalls, sollte der Beweis eines möglichen instabilen Tetrahedranzwischenprodukts sein.



Wie in den Gleichungen bereits angedeutet, konnte auch hier keinerlei Reaktion festgestellt werden. Vor und nach der 10-stündigen Bestrahlung (150 bzw. 300 W) lagen deckungsgleiche Spektren vor. Wie bereits in früheren Abschnitten diskutiert (1.2.3.3 - 6), sollte das Lithium einen stabilisierenden Einfluß ausüben. Der Effekt der Stabilisierung war aber im Vergleich zur Destabilisierung durch die Aryl- bzw. Alkylsubstituenten offenbar nicht ausreichend.

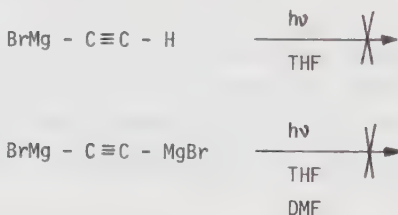
Möglicherweise verhindern bei unserer Reaktion gerade diese großen t-Butylreste eine ausreichende Annäherung zweier Acetylenmoleküle, so daß eine Tetrahdranbildung unmöglich wird.

$(\text{H}_3\text{C})_3$	-	C	-	$\text{C}\equiv\text{C}$	-	C	$(\text{CH}_3)_3$		30.2	27.0	85.5	ppm
(1)	(2)	(3)							(1)	(2)	(3)	

Tab. 29: ^{13}C -Signale des Di-t-Butylacetylens in CDCl_3

2.5.3.4 Bestrahlung des Äthinyldimagnesiumbromids

In weiteren Versuchen wurde statt der Lithiumacetylene Magnesium in Form von Grignardverbindungen substituiert.



Das zunächst synthetisierte Äthynylmagnesiumbromid ²⁴¹⁾ hatte aus den bekannten Gründen bei der Bestrahlung nur geringe Aussicht auf Erfolg. Bessere Chancen durfte man dagegen beim zweifach substituierten Dibrommagnesiumacetylen ²⁴²⁾ erwarten. Man bestrahlte die THF- bzw. DMF-Lösungen bei 25°C - 30°C mit zwei TQ 150 Hg-Lampen und überprüfte eine mögliche Reaktion wieder spektroskopisch. Durch die sehr schlechte Löslichkeit des Dibrommagnesiumacetylens wurden die Erfolgsaussichten allerdings wieder erheblich geschmälert.

So waren auch in beiden Fällen die Ergebnisse negativ. Spektroskopisch

konnten nur die Ausgangsverbindungen registriert werden. Bei zu leistungsstarker Bestrahlung (> 300 W) über einen längeren Zeitraum färbte sich die Lösung dunkel, es trat Zersetzung der Acetylene ein. Im ^{13}C -Spektrum waren keine Signale mehr erkennbar.

2.5.4 Ausblick

Nach wie vor klafft zwischen den theoretisch möglichen Untersuchungen und dem praktisch Machbaren noch eine tiefe Kluft. Die Theorie mit ihren errechneten Ergebnissen eilt der herkömmlichen Chemie auf manchen Gebieten weit voraus, und es hat den Anschein, als würde der Abstand immer größer. Dieser Vorsprung vor der "machbaren" Chemie bringt natürlich die Gefahr der Überbewertung theoretischer Daten mit sich, deren Übereinstimmung mit praktisch ermittelten Ergebnissen - wenn überhaupt - dann erst langsam und oft viel später getestet werden kann.

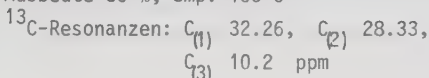
Ähnlich war es auch bei der Aufgabenstellung dieser Arbeit, der viele gescheiterte Versuche zur Lösung des Tetrahedranproblems vorausgingen. Nach der Geburt einer neuen Syntheseidee benötigte der Theoretiker nur noch sehr wenig Zeit, um den Wert seines Vorschlages abschätzen zu können. Sehr viel Zeit war dagegen zur Realisierung der Syntheseidee nötig. Trotzdem konnte die Verbindung zwischen den theoretisch vorausberechneten Ergebnissen und den Syntheseresultaten nicht vollständig geknüpft werden. Die eindeutige Strukturbestimmung der dargestellten Spezies und damit der Datenvergleich mit den Rechenergebnissen gelang nicht.

Ein allgemeines Anliegen dieser Arbeit war es, dazu beizutragen, den Graben zwischen dem praktisch Erreichbaren und dem Vorausberechenbaren nicht tiefer werden zu lassen. Zwar sind die immer feiner und detaillierter werdenden theoretischen Methoden aus der Chemie nicht mehr wegzudenken, aber alle Wege und Ergebnisse - so wahrscheinlich sie auch sein mögen - bleiben theoretisch, solange sie nicht praktisch nachvollzogen werden können.

Die theoretische Überlegung, daß Lithium, ein Substituent mit π -Acceptor- und σ -Donatoreigenschaften, einen stabilisierenden Einfluß auf kleine Ringsysteme ausübt, ist im wesentlichen bestätigt worden durch die Synthese der C_4Li_4 -Spezies, für die nur eine tetraedrische und eine quadratisch-planare Struktur in Frage kommt. Die gespannte tetraedrische Spezies ist unsubstituiert noch unbekannt, während man inzwischen das Cyclobutadien in Matrix gefaßt hat ²⁶⁴). Möglicherweise kann diese stabilisierende Eigenschaft des Lithiums Grundlage für weitere Synthesemöglichkeiten sein.

Was daneben für spätere Arbeiten an ähnlichen metallorganischen Verbindungen vielleicht bedeutungsvoll sein kann, ist der Einsatz noch nicht alltäglicher Nachweismethoden wie die Felddesorptionsmassenspektroskopie und der 7Li -NMR-Spektroskopie. Die Aufgabe dieser Arbeiten könnte es u. a. sein, ein größeres Reservoir an spektroskopischen Daten zu erstellen, um bessere Möglichkeiten der Abschätzung und Beurteilung von unbekannten Molekülen in der Hand zu haben.

Es ist unbestritten, daß Arbeiten am Tetrahedran auch weiterhin eine schwierige Synthesaufgabe darstellen. Doch dürfte es letztlich nur eine Zeitfrage sein, bis das Problem voll beherrschbar ist. So kam erst vor kurzem die Nachricht der Marburger Arbeitsgruppe von G. Maier ⁴⁷), die von der möglichen Synthese eines ungewöhnlich stabilen Tetrahedranderivates berichtete. Nach einer 77-stündigen Bestrahlung von Tetra-t-Butylcyclopentadienon in einer Rigisolve Matrix konnte nach dem Aufarbeiten unter anderem eine kristalline Verbindung isoliert werden, der aufgrund der ^{13}C -chemischen Verschiebungen die Struktur eines Tetra-t-Butyltetrahedrans zugewiesen wurde.



Die Bewältigung dieses Problems müßte aber für spätere Versuche eine lös-
bare Aufgabe sein.

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung aller aufgeführten Li-Verbindungen wurde unter Argonatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden gereinigt und nur im wasserfreien Zustand verwendet. Bei den Photoreaktionen wurden ausschließlich Quarzgefäße benützt.

3.1 Allgemeines

Ich bedanke mich bei Herrn Güntner für seine Bemühungen bei der Aufnahme der Massenspektren, bei Herrn Zankel für die Ausführung der Analysen und bei Frau Meloch für ihre zuvorkommende Bereitschaft, die Vielzahl der ^{13}C -NMR-Spektren aufzunehmen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Burzlaff und Dr. E. Wilhelm für die Aufnahme der Debye-Scherrer-Aufnahmen sowie Herrn Prof. H. Schwarz und Dr. G. Höhne (TU Berlin) für die Erstellung und Interpretation der FD-Massenspektren.

Herrn Prof. Breitinger sowie den Diplomchemikern W. Haegler und G. Bauer bin ich für die Aufnahme der Ramanspektren verbunden.

Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet:

60-MHz- ^1H -NMR:	Spektrometer Joel A 60
60-MHz- ^{13}C -NMR.	Spektrometer Joel PS 100 in Verbindung mit einem Texas Instruments 980 A Computer
UV:	Leitz SP 800 UV-Spektrometer
MS:	Massenspektrometer Varian MAT CH 4 B und Massenspektrometer Varian MAT 311 A mit einer kombinierten EI/FJ Ionenquelle

IR: Leitz Doppelstrahl IR-Gerät NR. 86
Beckman IR 12
Beckman IR 5a

Raman: Argon-Ionen-Laser und
Krypton-Ionen-Laser Cary, Modell 82

GC: Perkin Elmer GC 990, 100 m Kapillarsäule,
Carbowax, N₂

Strahlungsquelle: Quecksilber-Hochdruckstrahler TQ 150 Original Hanau
(150 W)

3.2 Darstellung der wichtigsten Verbindungen

3.2.1 Phenyllithium

Methode a) ²⁰¹⁾

Eine Lösung von 94.2 g (0.6 mol) frischdestilliertem Brombenzol in 400 ml wasserfreiem THF wird während eines Zeitraumes von 3 Stunden zu einer Lösung von 10.4 g feingeschnittenem Lithiumdraht in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran getropft. Nachdem die ersten 5 ml Brombenzol zugegeben sind, entsteht eine schwach rote Färbung, die mit steigender Zugabe stärker wird, bis zu einem tiefen Rot am Ende des Zutropfens. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch eine Stunde bei -45°C gerührt. Das Rühren wird während der Nacht fortgesetzt bei einer Temperatur von -60°C. Man läßt dann auf 0°C erwärmen und filtert das nicht umgesetzte Lithium durch einen Glaswollepfropf ab. Die Lösung wird dabei vorsichtig vom abgesetzten Lithiumbromid abdekantiert. Ein zweites Abfiltern durch eine feine Fritte liefert eine saubere Tetrahydrofuranlösung des Phenyllithiums. Ausbeute: Durch Säuretitration ^{203, 204)} wurde eine Lithiumphenylausbeute von 60 - 70 % bestimmt.

Methode b) ²⁰²⁾

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, der mit Argon gut gespült wurde, legt man 125 ml trockenen Äther vor. In einem leichten Argonstrom werden 7.3 g (1.06 mol) Lithiumdraht in kleinen Stücken dazugegeben. Man läßt zunächst einen kleinen Teil einer Lösung von 78.5 g (0.5 mol) Brombenzol in 250 ml absolutem Äther zutropfen, bis eine Trübung des Kolbeninhalts den Reaktionsbeginn anzeigt. Bei weiterer Brombenzolzugabe beginnt die Ätherlösung kräftig zu sieden, und das weitere Zutropfen wird so reguliert, daß der Kolbeninhalt konstant siedet. Nach Beendigung der Zugabe wird nach etwa einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt, und man dekantiert dann die Lösung vorsichtig vom Lithiumbromid und von überschüssigem Lithium durch einen Glaswollepfropf ab. Das Abfiltern der Lösung durch eine Glasfritte unter leichtem Argonüberdruck ergibt eine saubere Ätherlösung des Lithiumphenyls. Um das Phenyllithium über längere Zeit ohne Verlust aufbewahren zu können, änderte man die Vorschrift dahin-

gehend, daß die Lösung durch Abziehen des Äthers soweit konzentriert wurde, bis sich gerade ein Lithiumphenylniederschlag andeutete. Durch Zugabe von absolutem n-Hexan konnte das Lithiumphenyl ausgefällt und unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß abfiltriert werden. Aufbewahrt wurde das Lithiumphenyl unter n-Hexan im Kühlschrank. Ein Verlust durch Ätherspaltung konnte so vermieden werden.

Nach einer Hydrolyse des Lithiumphenyls wurde die Ausbeute erneut durch Säuretitration des vorliegenden Lithiumhydroxids bestimmt (vgl. Gleich. 2, Abschn. 2.1.1.2).

Ausbeute: 72.3 - 76.5 g (85 - 90 %)

3.2.2 Lösungsmittel

Die Beschreibung der Reinigung und Trocknung aller getesteten und eingesetzten Lösungsmittel würde zu weit führen. Die Verfahren sind vielfach in der entsprechenden Literatur beschrieben ^{214, 215, 243 - 250}).

3.2.3 Dilithiumacetylen

Methode a) ²⁰⁵⁾ aus Phenyllithium und Acetylen

In einem 250 ml Kolben mit Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden ca. 50 ml Äther (abs.) vorgelegt. Durch eine Gaseinleitungskapillare bläst man in den Äther langsam Acetylen ein. Das Acetylen wird durch konzentrierte Schwefelsäure und durch U-Rohre, die mit Aktivkohle belegt sind, geleitet, um Feuchtigkeitsspuren und Acetonreste, die aus der Bombe mitgerissen wurden, zu entfernen.

Nach 5 - 10 Minuten des Einleitens tropft man unter Rühren innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von Lithiumphenyl in 150 ml absolutem Äther zu.

Während des Zutropfens wird weiter ein leichter Acetylenstrom eingeleitet. Die Ätherlösung wurde so eingestellt, daß sie ca. 140 - 142 mg Lithium enthielt.

Es begann sich sofort ein weißer Niederschlag abzuscheiden. Nach Beendigung des Zutropfens ließ man den Niederschlag absetzen und saugte den jetzt leicht gelbbraun gefärbten Äther ab. Ein zweimaliges Waschen des Niederschlags mit absolutem Äther unter Schutzgas sollte das bei der Reaktion mit entstandene Benzol entfernen. Nach dem Abziehen des Äthers konnte ein weißes Pulver isoliert werden, das aus Dilithiumacetylen C_2Li_2 und Lithiumacetylen C_2LiH zusammengesetzt war. Trotz der wiederholten Waschprozeduren waren immer Benzolreste im 1H -NMR-Spektrum nachzuweisen. Die beiden Spezies C_2Li_2 und LiC_2H konnten nicht voneinander getrennt werden (siehe aber Abschn. 2.2.2.2).

	Li-C $\equiv$ C-Li	Li-C $\equiv$ C-H	
1H -NMR (NH_3)	-	2.2 7.1 ( -Rest)	ppm
IR (KBr)	-	3290, 2130	cm $^{-1}$
^{13}C -NMR (NH_3)	75.6	70.0 78.6	ppm

Methode b) ^{162, 179)} aus Lithiummetall und Acetylen

In ein 200 ml Schlenkrohr werden ca. 120 ml gereinigtes Ammoniak einkondensiert. Bei einer Temperatur von -45°C wird aus einer feinen Glasfritte etwa 10 Minuten Acetylen eingeleitet, bis das Ammoniak an Acetylen gesättigt ist. In diese Lösung werden langsam unter Argonatmosphäre und starkem Rühren kleine Stückchen sorgfältig gereinigtes Lithiummetall gegeben. Das Lithiummetall (Lithiumdraht) wurde dazu zunächst mehrere Male in absolutem Äther gewaschen und schließlich unter trockenem Äther durch Abschaben von anhaftenden Verunreinigungen (z. B. Hydroxidschicht) befreit, so daß schließlich das Metall in sauberer, silbrig glänzender Form vorlag. Bei der Zugabe des Metalls in die Reaktionslösung war nun jeder Luftkontakt zu vermeiden.

In späteren Versuchen wurde die Zugabe dadurch wesentlich verbessert, daß man das gereinigte Metall in granulierter Form über eine Teflontransport-schnecke (Argonatmosphäre) zusetzte. Dadurch konnte eine feinere Dosier-barkeit erreicht werden. Die Zugabe des Lithiums wurde gestoppt, sobald eine leichte Blaufärbung der Lösung erkennbar wurde, die nicht mehr umge-setztes Lithium anzeigte. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels (Kühlbad 32°C, kein Rühren) erhielt man wieder ein weißes Pulver, dessen Lithiumanalysenwerte für ein C_2Li_2 allerdings zu niedrig lagen.

Die IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -Spektren lieferten die selben Ergebnisse wie im Fall a). Das Reaktionsprodukt bestand aus C_2Li_2 und LiC_2H , mit dem einen Unterschied, daß der LiC_2H -Anteil auf ca. 10 % gedrückt werden konnte (Bestimmung durch Titration, vergl. Abschn. 2.2.2.2).

Methode c)

Zunächst wurde wieder das Lösungsmittel Ammoniak für die Reaktion vorbe-reitet. Dazu kondensierte man in ein Schlenkrohr ca. 200 ml Ammoniak ein und bestrahlte es mit zwei TQ 150 Hanovia Quecksilberhochdrucklampen etwa einen Tag lang bei -45°C. Nach langsamem Umkondensieren in ein anderes Schlenkrohr (ca. 10 - 15 Std.), Wiederholung des Bestrahlungsvorganges und erneutem Umkondensieren konnte ein ausreichend reines Lösungsmittel Ammoniak erhalten werden. Die "totgebrannten" Verunreinigungen blieben in den ca. 20 ml Ammoniak zurück, die bei jedem Umkondensieren verworfen wurden.

In 150 ml dieses so gereinigten Ammoniaks werden 0.07 g Lithiumdraht (Rei-nigung wie in b)) gelöst. In diese tiefblaue Lösung wird unter starkem Rühren über eine Glaskapillare sehr langsam solange Acetylen (Reinigung wie in a)) eingeleitet, bis eine Aufhellung der blauen Färbung erkennbar wird. Dadurch wird das Ende der Reaktion angedeutet.

Über einen Wechselhahn schaltet man jetzt die Gaszufuhr um von Acetylen auf Argon und bläst kurze Zeit einen leichten Argonstrom durch die Lösung. Um ein Aufsieden des Ammoniaks zu vermeiden, muß das Argon vorgekühlt werden. Dazu führt man die Argonleitung durch das Kältebad bei -45°C.

Durch das Einblasen des Argons werden Acetylenreste im Reaktionsraum und überschüssiges, gelöstes Ammoniak aus der Lösung vertrieben, so daß ein Acetylenüberschuß am Reaktionsende vermieden werden kann. Die geringen Acetylenreste, die dennoch im Ammoniak gelöst sind, reichen gerade aus, um die Reaktion zu beenden, was bei kräftigem Rühren im langsamen Verschwinden der blauen Farbe sichtbar wird.

Nach Abschluß der Reaktion setzt man das Rühren (-45°C) noch etwa 15 Minuten fort. Danach erwärmt man das Kühlbad auf -32.5°C und läßt von der jetzt nicht mehr gerührten Lösung das Lösungsmittel NH_3 abdampfen (ca. 15 Std.). Am Ende beläßt man die Verbindung bei -20°C im Ölpumpenvakuum (etwa 24 Std.) und spült zwischenzeitlich mit Argon. Zur vollständigen Lösungsmittelentfernung ist ein drei- bis viertägiges Evakuieren bei 10^{-4} Torr (-20°C) notwendig. Man gewinnt so ein lösungsmittelfreies, weißes mikrokristallines Pulver.

Li_2C_2	(37.99)
Ausbeute	0.189 g (99.1 %)
Ramanspektrum	(Ar^+ -Laser, Erregerwellenlänge 514.5 nm) 1885, 195, 143, 75 (cm^{-1}) (Abschn. 2.2.1.3)
IR (CsJ)	195, 146 (cm^{-1}) (Abschn. 2.2.1.2)
^{13}C -NMR (NH_3)	75.0 (ppm) (Abschn. 2.2.1.5)
MS	37 (M^+ , ^6Li) 38 (M^+ , ^7Li) 31 (30) (M-Li), 24 (M-2Li) (Abschn. 2.2.1.4)

3.2.4 C_4Li_4

Man stellte eine ca. 0.01 bis 0.005 molare Lösung des Dilithiumacetylen in flüssigem Ammoniak her. Dabei verwendete man kein isoliertes Dilithiumacetylen, sondern man brachte die ursprüngliche Lösung aus der Synthese des C_2Li_2 durch Lösungsmittelzugabe auf diese Konzentration, die durch titrimetrische Bestimmung des Lithiumgehalts bestimmt wurde. Die verwendeten Quarzgefäße wurden vor ihrer Verwendung ausgeheizt. Schliffett vermied man durch Verwendung von Teflondichtungsmanschetten und Teflonhähnen. Die Reaktionslösung wurde in einem Kältebad auf $-50^\circ C$ abgekühlt und die Lösung des Dilithiumacetylen mit einer Hanovia TQ 150 Quecksilber Hochdrucklampe 4 1/2 bis 5 Stunden bestrahlt. Die Lösung veränderte sich dabei äußerlich nicht.

Setzte man bei der Bestrahlung zu konzentrierte Lösungen ein, etwa 0.05 bis 0.1 mol (dies entspricht etwa der Grenzkonzentration des C_2Li_2 im Ammoniak), so war nach der Bestrahlung ein leichter Niederschlag zu beobachten. Die Löslichkeit des gebildeten Produkts war etwas geringer als die der Ausgangsverbindung. In diesen Fällen verlief die Reaktion nie vollständig, und im ^{13}C -NMR-Spektrum war dann neben dem Produktsignal noch ein kleines Signal der Ausgangsverbindung sichtbar (ca. 10 - 15 % der Produktintensität).

Durch ein langsames Verdampfen des Lösungsmittels Ammoniak (Kühlbadtemperatur $-33^\circ C$) über einen Zeitraum von zwei bis drei Tagen konnte schließlich ein weißes mikrokristallines Pulver isoliert werden. Zur Entfernung der Lösungsmittelreste wurde die Substanz 24 Stunden im Ölpumpenvakuum ($-20^\circ C$) belassen, wobei wiederholt mit Argon gespült wurde. Anschließend evakuierte man für drei bis vier Tage auf 10^{-4} bei $-20^\circ C$. Auch jetzt wurde von Zeit zu Zeit das Produkt mit Argon gespült. Dieses lösungsmittelfreie (Mikroanalyse $N_{gef.}: 0\%$) Reaktionsprodukt konnte dicht verschlossen unter einem leichten Argonüberdruck im Gefrierschrank aufbewahrt werden.

Li_4C_4	(75.98)			
Ausbeute	37.62 mg	(99 %)		
IR (CsJ und in DMF)	685	612	448	(cm^{-1})

Raman	Ar ⁺ -Laser, Erregerwellenlänge 514.5 nm Kr ⁺ -Laser, Erregerwellenlänge 647.1 nm
(fest und als DMF-Lösung)	1420, 1287, 1273, 1254, 1234, 1170, 1135 (cm ⁻¹) (Die gefundenen Banden waren von geringer Intensität, das Spektrum war kaum auswertbar.)
¹³ C-NMR (NH ₃)	57.2 (ppm)
MS	75 (M ⁺ , ⁶ Li) 76 (M ⁺ , ⁷ Li)

3.2.5 Magnesiumdibromid, MgBr₂-Ätherat 253 - 255)

Eine Mischung aus 0.3 g Magnesiumstaub, 60 ml absolutem Äther und 30 ml absolutem Benzol wird mit 2.16 g Quecksilberbromid versetzt. Man rückfließt das Gemisch zwei Stunden und filtert nach dem Abkühlen die Lösung ab. Das Ätherat sollte möglichst umgehend weiterverarbeitet werden.

3.2.6 t-Butylchlorid 251, 252)

In einem 500 ml Scheidetrichter schüttelt man 74 g (1 mol) t-Butylalkohol mit 247 cm³ (3 mol) konzentrierter Salzsäure kräftig durch. Man läßt danach 15 - 20 Minuten stehen, trennt die obere Schicht ab, wäscht sie mit 5 %-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend bis zur Neutralreaktion gegen feuchtes Lackmuspapier mit Wasser. Das Chlorid wird danach mit Calciumchlorid getrocknet und anschließend über eine kleine Vigreuxkolonne destilliert.

C ₄ H ₉ Cl (92.49)	Ber. C 51.95	H 9.73
	Gef. C 51.79	H 9.69

Ausbeute 40.7 g (55 %)

3.2.8 t-Butylacetylen-Lithium (1-Lithium - 3,3-dimethylbutin)

In 1.64 g (0.02 mol) t-Butylacetylen, gelöst in ca. 10 ml n-Hexan (abs.), werden bei -10°C 2.1 g (0.025 mol) Butyllithium (geringer Überschuß) in n-Hexan unter Schutzgas rasch zugetropft (die käufliche Lösung ist 15 %-ig an Butyllithium). Das t-Butylacetylenlithium fällt zunächst sofort aus, löst sich aber unter Rühren nach einigen Minuten größtenteils wieder auf. Diese Lösung wird durch Abziehen des Lösungsmittels (0° - 5°C) auf etwa die Hälfte des Volumens konzentriert und unverändert zur Weiterreaktion eingesetzt bzw. spektroskopisch überprüft.

Zur Ausbeutenbestimmung wird bei 0°C das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig abgezogen. Nach längerem Evakuieren und Spülen mit Argon erhält man schließlich einen weißen Feststoff, der sehr feuchtigkeitsempfindlich ist.

C_4H_9Li	(88.07)				
Ausbeute	1.47 - 1.53 g	(84 - 87 %)			
1H -NMR	$\delta = 1.1$	(s, 9 H)			
^{13}C -NMR	$(H_3C)_3 C - C \equiv C - Li$		28.5	25.6	96.1 64.2 *
	(1) (2) (3) (4)		(1)	(2)	(3) (4)

*) siehe Nachtrag

3.2.9 Di-t-Butylacetylen

1.8 g (0.02 mol) des t-Butylacetylenlithiums (Lösung aus Abschn. 3.2.8) in ca. 30 ml n-Hexan/Äther (abs.) werden in einem Schlenkrohr mit Tropftrichter auf 10°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren tropft man unter Argonatmosphäre 0.3 mol t-Butylchlorid in 30 ml Hexan/Äther langsam zu. Nach wenigen Augenblicken ist bereits ein feiner weißer Niederschlag des Lithiumchlorids zu beobachten. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man

noch 30 Minuten bei 10°C, ersetzt dann den Tropftrichter durch eine feine Glasfritte und bringt unter leichtem Argon-Überdruck die Lösung in ein zweites Schlenkrohr. Gegebenenfalls muß der Vorgang wiederholt werden, um eine vollständige Trennung vom Niederschlag zu erreichen. Durch ein Abziehen des Lösungsmittels auf ein Drittel des Volumens wird ein Überschuß an nicht umgesetztem t-Butylchlorid mit entfernt. Nach dem Wiederauffüllen des Lösungsmittelgemisches Hexan/Äther wiederholt man diese Prozedur dreimal. Das Produkt wurde nicht isoliert, sondern gelöst in Äther/Hexan weiterverwendet. Das angefertigte Spektrum zeigt eine nicht 100-prozentige Reaktion an, denn die Ausgangsverbindung t-Butylacetylenlithium war in vergleichbar geringer Intensität noch registrierbar.

$C_{10}H_{18}$	(138.24)				
1H -NMR	$\delta = 1.16$ (s, 18 H)	212)			
^{13}C -NMR	$(CH_3)_3 - C - C \equiv C - C - (CH_3)_3$		30.4	26.8	81.3 212)
	(1) (2) (3)		(1)	(2)	(3)

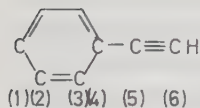
3.2.10 Phenylacetylen 239, 258)

Ein Gemenge aus 60 g (0.2 mol) Styroldibromid und 56 g (1 mol) gepulvertem KOH Kaliumhydroxid wird in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 60 cm³ Methanol übergossen. Unter kräftigem Aufsieden des Alkohols scheidet sich Kaliumbromid ab. Man kocht noch eine Stunde, destilliert den Alkohol möglichst weitgehend ab und versetzt den Rückstand mit ca. 120 ml Wasser. Nach dem Ausäthern, Waschen und Trocknen über Calciumchlorid destilliert man das verbleibende Öl über 10 g festem Kaliumhydroxid und erhält nach anschließender Fraktionierung reines Phenylacetylen.

C_8H_6 (102.13)	Ber. C 94.08	H 5.92
	Gef. C 93.84	H 5.89
Ausbeute	11.23 - 12.24 g (55 - 60 %)	

Siedepunkt 137° - 138°C (Lit.: 137.5 - 138.5°C ²³⁹⁾)

¹H-NMR (n-Hexan, CDCl₃) δ = 7.6 - 7.1 (5 H, aromat. Prot.),
3.05 (1 H)



¹³ C-NMR (n-Hexan, CDCl ₃)	128.6 (1)	132.0 (2)	128.2 (3)	122.1 (4)	83.6 (5)	76.7 (6)	²¹²⁾
	83.3 (5)	77.7 (6)	211)				
	84.6 (5)	78.3 (6)	210)				

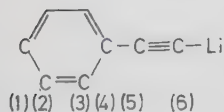
3.2.11 Phenylacetylen-Lithium (Lithiumphenylacetylenid)

1.02 g (0.01 mol) Phenylacetylen, gelöst in 10 ml n-Hexan/Äther, werden in einem Schlenkrohr mit Tropftrichter auf -10°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 1.2 g (0.015 mol) Butyllithium in n-Hexan (käufliche Lösung) zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man die Lösung noch etwa 15 Minuten bei 0°C und überprüft den Reaktionsverlauf spektroskopisch. Zur Weiterverwendung wird die so gewonnene Lösung des Phenylacetylenlithiums eingesetzt. Durch Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C, längeres Evakuieren und Spülen mit Argon läßt sich ein trockenes Produkt gewinnen, das gekühlt unter Argon längere Zeit aufbewahrt werden kann.

C₈H₅Li 108.06

Ausbeute 0.99 g (90 %)

¹H-NMR δ 7.7 - 7.1 (5 H, aromat. Prot.)



¹³ C-NMR	128.9 (1)	132.1 (2)	129.0 (3)	123.5 (4)	84.2 (5)	73.2 (6)
---------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	-------------	-------------

3.2.12 Diphenylacetylen 251, 259, 260)

20 g Transstilben werden mit 400 ml Essigsäure auf einem Wasserbad solange erhitzt, bis alles gelöst ist. Dann fügt man 40 g Pyridinbromid-perbromid zu und erhitzt die Mischung weiter auf dem Wasserbad. Nach fünfminütigem starkem Rühren scheidet sich das Mesostilbendibromid in Form weißer, glänzender Plättchen ab. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und wäscht das Produkt mit Methanol.

Ausbeute 16.8 g (84 %)
Schmelzpunkt 235.5 - 236°C (Lit.: 236° - 237°C 251))

Eine Mischung dieses Produkts mit 65 g KOH und 130 ml Triäthylenglykol wird unter starkem Rühren auf 160°C erhitzt. Das Kaliumbromid scheidet sich schnell ab, und man beläßt noch ca. 5 Minuten bei dieser Temperatur, damit die Reaktion vollständig ablaufen kann. Die heiße Mischung wird in ein Becherglas gegeben und mit Wasser und Äthanol ausgewaschen. Nach dem Abkühlen wird das Produkt filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält schließlich farblose Nadeln des Diphenylacetylens. Weiteres Produkt aus der Mutterlauge wird nicht mehr gewonnen, da es weniger rein ist.

$C_{14}H_{20}$ (178.22) Ber. C 92.08 H 7.91
Gef. C 91.87 H 7.89

Ausbeute 17.2 g (53.0 %)
Schmelzpunkt 61° - 62°C (Lit.: 61.5 - 62.5°C 251))
 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 89.8 ppm (Lit.: 89.9 211))

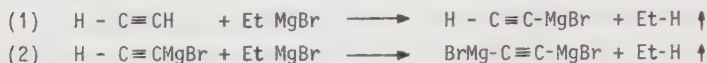
3.2.13 Äthynylmagnesiumbromid ^{241, 261, 262)}

Ein 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird gut mit Argon gespült. In diesem Reaktionsgefäß stellt man Äthylmagnesiumbromid aus 66 g (0.55 mol) Äthylbromid (getrocknet über CaCl_2 und destilliert), 12 g (0.5 mol) Magnesium und 300 ml absolutem Tetrahydrofuran dar. Unter Argonatmosphäre bringt man diese noch warme Grignardlösung in einen Tropftrichter, während in den Reaktionskolben jetzt 200 ml gereinigtes, absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt werden. Nun wird durch ein Gaseinleitungsrohr unter leichtem Rühren ein schwacher Acetylenstrom in das THF geleitet. Das Acetylen wird zur Reinigung und zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und durch Rohre, die mit Aktivkohle belegt sind, geleitet. Nach etwa fünf Minuten des Einleitens werden in einer Portion 5 ml der Äthylmagnesiumbromidlösung zugegeben. Das entweichende Äthan kann jetzt am zunehmenden Blubbern des Quecksilberventils leicht beobachtet werden. Wenn die Gasentwicklung etwas nachgelassen hat, wird die Grignardlösung langsam über einen Zeitraum von drei bis vier Stunden weiter zugetropft. Die Reaktionstemperatur steigt dabei auf 30°C an. Bei dieser Temperatur erhält man eine homogene Lösung des Äthynylmagnesiumbromids, die für Weiterreaktionen unverändert eingesetzt wurde. Die Isolierung des Produkts durch ein Abziehen des Lösungsmittels hatte eine teilweise Disproportionierung zur Folge (Gleich. (2) und (3) in Absatz 3.2.14).

BrMg - C $\equiv$ C - H	84.7	72.8	δ (^{13}C) ppm in THF
(1) (2)	(1)	(2)	gegen TMS (ext.)

3.2.14 Äthinyldimagnesiumbromid^{242, 258)}

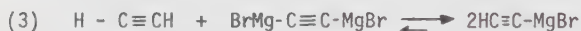
Die Darstellung der Grignardverbindung Äthylmagnesiumbromid verläuft wie im obigen Absatz 3.2.13 beschrieben. Ändert man nun die inverse Zugabe der Grignardverbindung dahingehend ab, daß das Acetylen nun direkt in das Äthylmagnesiumbromid eingeleitet wird, so scheidet sich bald das Dibrommagnesiumacetylen ab, und es ist nur schwer wieder in Lösung zu bringen.



Die Reaktion (2) schreitet dabei mit einer vergleichbaren Umsatzrate fort wie (1). Das Dibrommagnesiumacetylen fällt nahezu quantitativ aus.

Durch Absaugen des Lösungsmittels (Argonatmosphäre) und Trocknen des Rückstandes im Vakuum konnte das Produkt in ca. 90 %-iger Ausbeute gewonnen werden.

Dagegen vermeidet die inverse Zutropfmethode im Absatz 3.2.13 die Reaktion (2), da durch einen lokalen Überschuß an Acetylen im Tetrahydrofuran ein Gleichgewicht (3) das Äthynylmagnesiumbromid begünstigt. Wesentlich für (3) ist



weiter ein Lösungsmittel, das Acetylen gut löst. So sind z. B. Äther und Benzol nicht, THF dagegen gut geeignet.



3.2.15 Umsetzung des C_4Li_4 mit Magnesiumdibromid

- a) 46 mg Magnesiumdibromid in Form des frisch hergestellten Ätherats (Abschnitt 3.2.5) wurden zu einer Suspension von ca. 19 mg C_4Li_4 in 100 ml absolutem Äther unter kräftigem Rühren bei $-10^\circ C$ zugetropft (200 ml Zweihalskolben, Tropftrichter, Gasansatz, Quecksilberventil, Magnetrührer, Argonatmosphäre). Der gleiche Ansatz wurde wiederholt mit n-Hexan bzw. Cyclohexan als Lösungsmittel. Man setzte das Rühren noch etwa zwei bis drei Stunden fort, isolierte den sich absetzenden Feststoff in einer Fritte unter Argonatmosphäre. Nach dem Trocknen in der Fritte konnte einerseits durch Wiegen und andererseits durch das ^{13}C -NMR-Spektrum (Lösen des Rückstandes in flüssigem Ammoniak) der Feststoff als unverändert vorliegendes C_4Li_4 identifiziert werden.

18.5 mg

^{13}C -NMR (NH_3) $\delta = 57.2$ ppm

Ergebnis: Die Ausgangsverbindung wurde fast vollständig wiedergewonnen - keine Reaktion wegen der Unlöslichkeit des C_4Li_4 .

- b) Zu einer Lösung von ca. 20 mg C_4Li_4 in 100 ml flüssigem Ammoniak wurde bei $-40^\circ C$ sehr langsam unter Rühren 48 mg Magnesiumdibromid als Ätherat oder auch in absolutem Cyclohexan zugetropft. Beim Zutropfen, das vorsichtig durchgeführt werden mußte, um das Aufsieden des Ammoniaks beherrschen zu können, wurde fast augenblicklich ein gelblich-weißer Feststoff gebildet - das zugetropfte $MgBr_2$ fror in der Ammoniaklösung aus. Durch vorsichtiges Abgießen der Ammoniaklösung (tiefgekühlte Gefäße!) konnte die Ausgangsverbindung $MgBr_2$ wieder isoliert werden. Von der NH_3 -Lösung wurde zunächst ein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt, das unverändertes C_4Li_4 nachwies. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnte schließlich das C_4Li_4 fast vollständig wieder isoliert werden.

15.5 mg C_4Li_4

(Verlust beim Dekantieren)

^{13}C -NMR (NH_3)

$\delta = 57.2$ ppm

Ergebnis:

keine Reaktion, ungeeignete Reaktionstemperatur

3.2.16 Umsetzung des C_4Li_4 mit Trimethylchlorsilan

Zu einer Lösung von C_4Li_4 in DMF sollte Trimethylchlorsilan in DMF getropft werden. Doch beim Lösen des trockenen $Cl-Si-(CH_3)_3$ in absolutem Dimethylformamid färbte sich diese Lösung schnell braun bis dunkelbraun (2 - 5 min.). Tropfte man bei $-10^\circ C$ das Trimethylchlorsilan direkt in die DMF-Lösung des C_4Li_4 , so wurde der gleiche Effekt lediglich einige Minuten verzögert. Der Versuch wurde wiederholt mit Ammoniak als Lösungsmittel.

Zu ca. 38 mg C_4Li_4 , gelöst in etwa 100 ml flüssigem Ammoniak, wurde aus einem von außen mit Trockeneis gekühlten Tropftrichter langsam Trimethylchlorsilan (1.09 g) getropft (Rühren, $-45^\circ C$). Nach dem jeweils kurzen, heftigen Aufsieden des Ammoniaks war ein weißer Niederschlag in der Lösung erkennbar. Das Rühren wurde nun sofort beendet und die überstehende, bereits dunkel werdende NH_3 -Lösung wurde möglichst rasch vom abgesetzten Niederschlag abdekantiert (tiefgekühlte Gefäße!).

Von dem so gewonnenen Niederschlag wurde der restliche Ammoniak im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man wusch dann mit absolutem Äther und trocknete im Vakuum. Durch Flammenprobe, Atomabsorption (Lithiumbestimmung) und Chloridbestimmung wurde der Niederschlag als Lithiumchlorid bestimmt.

Ausbeute $LiCl$ 50.3 - 58.7 mg (60 - 70 %)

Die NH_3 -Lösung selbst wurde spektroskopisch untersucht. Daneben versuchte man das Reaktionsprodukt zu isolieren, indem man den Ammoniak verdampfen ließ und Reste im Wasserstrahlvakuum bei $10^\circ C$ entfernte. Man erhielt eine geringe Menge (6.2 mg) einer dunklen, öligen Flüssigkeit, die gelöst in $CDCl_3$ ohne weitere Reinigung spektroskopisch untersucht wurde.

6.2 mg isoliertes Rohmaterial

1H -NMR $\delta = 0.12$ (s, $-Si(CH_3)_3$) vergl. Abschnitt 2.5.2.2

^{13}C -NMR keine Signale (das C_4Li_4 -Signal war verschwunden)
breite "Bande" im Bereich von 100 bis 55 ppm

Reinigungsversuche des öligen Rückstandes etwa durch eine Mikrodestillation erbrachten keine definitive Verbesserung. Wegen der geringen Menge konnte

weder ein genauer Siedepunkt noch eine ausreichende Menge reiner Substanz für weitere spektroskopische Untersuchungen gewonnen werden (Abschnitt 2.5.2.2).

3.2.17 Umsetzung des C_4Li_4 mit t-Butylchlorid

- a) Zu 38 mg C_4Li_4 in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak wurden bei $-45^\circ C$ 92 mg t-Butylchlorid getropft (Argonatmosphäre). Beim Zutropfen, das sehr langsam und vorsichtig erfolgen mußte (heftiges Aufsieden des Ammoniaks), wurde das t-Butylchlorid sofort fest - es fror bei der Temp. von $-45^\circ C$ aus, so daß keine Reaktion stattfinden konnte.
- b) Man löste unter starkem Rühren bei $-15^\circ C$ (Argonatmosphäre) 10 mg C_4Li_4 in 150 - 200 ml trockenem DMF. Zu dieser Lösung tropfte man eine Lösung von ca. 24 mg t-Butylchlorid in ca. 100 ml DMF (das t-Butylchlorid löst sich schlecht in DMF). Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, der aber schnell grau wurde. Man rührte noch etwa 30 Minuten bei $0^\circ C$, saugte unter Argonatmosphäre die DMF-Lösung durch eine feine Fritte vom Niederschlag ab, wusch den Niederschlag mit absolutem Äther und trocknete ihn im Ölpumpenvakuum. Durch Flammenprobe, Atomabsorption (Lithiumbestimmung) und Chloridbestimmung wurde der Niederschlag als Lithiumchlorid bestimmt. Die Lithiumanalysen ergaben dabei für die LiCl-Proben zu hohe Lithiumwerte, verglichen mit den berechneten Werten. Dies deutet möglicherweise auf einen teilweisen Zerfall des C_4Li_4 in metallisches Lithium und Kohlenstoff hin (Graufärbung des Niederschlags). Erhärtet wird diese Annahme durch ein Rußen, das bei der Flammenprobe zu beobachten war.

Die abgetrennte Reaktionslösung wurde ohne weitere Aufarbeitung spektroskopisch untersucht. Man engte lediglich bei $0^\circ C$ das Volumen auf ca. 100 ml ein (leichtes Vakuum, 20 mm), bis in der Lösung ein geringer Niederschlag auftrat.

$^{13}\text{C-NMR}$	163.5	95.6	81.6	63.7	35.9	31.1	30.2
	29.0	28.1	26.9	25.2	(ppm)	TMS ext.	
						Lock. Aceton-d ⁶	

Die Signale wurden den Verbindungen DMF, 1-Lithium-3,3-dimethylbutin, Di-t-Butylactylen und t-Butylchlorid zugeordnet (Abschnitt 2.5.2.3).

3.2.18 Bestrahlungsversuch von 1-Lithium-3,3-dimethylbutin und Lithiumphenylacetylenid

Verdünnte Lösungen von $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Li}$ und $\text{Ph} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Li}$ in n-Hexan bzw. in Cyclohexan/Äther (ca. 10 mg in 100 - 150 ml Lösungsmittel) wurden unter Argonatmosphäre bestrahlt. Dazu verwendete man wieder Quarzschlenkrohre, die wie bei allen Reaktionen gut ausgeheizt wurden. Unter kräftigem Rühren wurde bei einer Kühlbadtemperatur von -15°C , 0°C und 10°C die Bestrahlung mit einer TQ 150 Quecksilberhochdrucklampe durchgeführt. Die Probenentnahme für die Spektroskopie erfolgte in dreistündigem Abstand viermal unter Argonatmosphäre. Die Entnahme erfolgte, ohne die Bestrahlung zu unterbrechen. Die entnommenen Proben wurden unter äußerer Kühlung und unter Argon direkt in die Meßröhrchen eingefüllt und sofort spektroskopisch untersucht.

Die Versuche wurden wiederholt mit verdoppelter Strahlungsleistung (300 W).

$^1\text{H-NMR}$	$\delta = 7.6 - 7.1$ (5 H, aromat. Prot.)	(Ph - C $\equiv$ C - Li)
$^{13}\text{C-NMR}$ (n-Hexan)	128.9, 132.1, 129.0, 123.5, 84.2, 73.2	
$^1\text{H-NMR}$	$\delta = 1.1$ (s, 9 H)	(t-Bu - C $\equiv$ C - Li)
$^{13}\text{C-NMR}$	28.5, 25.6, 96.1, 64.2	

3.2.19 Bestrahlungsversuche mit dem Di-t-Butylacetylen

Methode und Versuchsablauf wurden gegenüber 3.2.18 nicht verändert. Lediglich die Bestrahlungstemperatur wurde noch um zwei Temperaturbereiche, nämlich -40° und $+20^{\circ}\text{C}$, erweitert.

Bestrahlt wurde wieder eine Lösung von ca. 10 mg des Di-t-Butylacetylen in einem Lösungsmittelgemisch aus absolutem Äther und trockenem c-Hexan (50 : 50). Die Probenentnahme erfolgte auf die gleiche Weise und in den selben Intervallen.

Aber auch hier konnten selbst nach einer Verdoppelung der Strahlungsleistung auf 300 W in den Spektren der Proben nur die Signale der Ausgangsverbindung festgestellt werden (Abschnitte 3.2.9 und 3.2.12).

3.2.20 Bestrahlungsversuch eines Äthinyldimagnesiumbromids

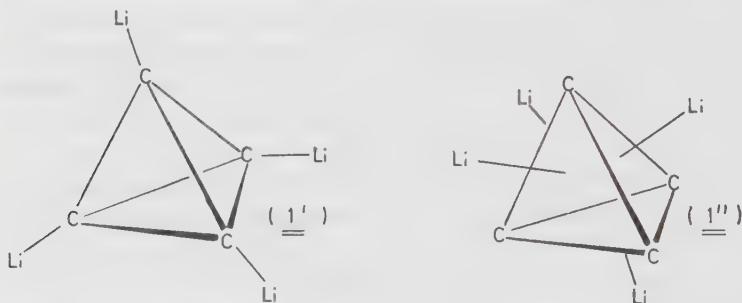
Die Bestrahlung des Äthinyldimagnesiumbromids konnte nur bei einer Mindesttemperatur von 25° - 30°C durchgeführt werden. Dazu löste man 10 mg der Verbindung in ca. 150 ml THF oder DMF. Da diese Acetylenverbindung äußerst schlecht löslich ist, wurde während zweistündigem Rühren auf 60°C erwärmt und danach auf die jeweilige Bestrahlungstemperatur, nämlich 30° und 45°C , abgekühlt. Auf diese Weise konnte man homogene Lösungen bestrahlen. Die Reaktion wurde zunächst mit einer TQ 150 Hg-Lampe, in einem weiteren Versuch aber mit zwei Lampen (300 W Bestrahlungsleistung) durchgeführt. Es wurde unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Argonatmosphäre gearbeitet. Die Proben wurden wieder viermal in dreistündigem Abstand entnommen. Bei der niedrigen Bestrahlungsleistung konnte in allen Fällen nur die Ausgangsverbindung (Abschnitt 3.2.14) registriert werden.

Bei einer Bestrahlungsleistung von 300 W und einer Temperatur von 45°C trat bereits nach drei bis vier Stunden Zersetzung ein, d. h. die Lösung färbte sich etwas gelb bzw. hellbraun. Im ^{13}C -Spektrum waren dann keine Signale mehr feststellbar (Abschnitt 2.5.3.4).

4. Zusammenfassung

In einer Reaktion von gelöstem Lithiummetall in flüssigem Ammoniak mit Acetylen gelang es, reines Dilithiumacetylen darzustellen. Die Darstellungsmethode vermied die Rückreaktion von bereits gebildetem C_2Li_2 zu einem Monolithiumacetylen LiC_2H . Das reine Produkt wurde spektroskopisch eindeutig angezeigt. So forderte das ^{13}C -NMR-Spektrum eine symmetrische, aus äquivalenten Kohlenstoffen aufgebaute Verbindung. Daneben konnte die Lage der ^{13}C -Resonanz gut mit denen anderer Lithiumsubstituierter Acetylene verglichen werden. Es zeigte sich, daß die Position der Signale durch den Substituenten Lithium nur wenig beeinflusst wird, so daß selbst der Vergleich mit unsubstituierten Acetylenen als erlaubt angesehen wurde.

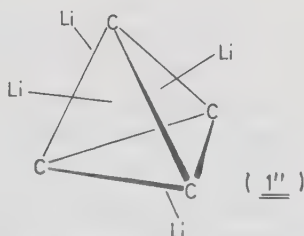
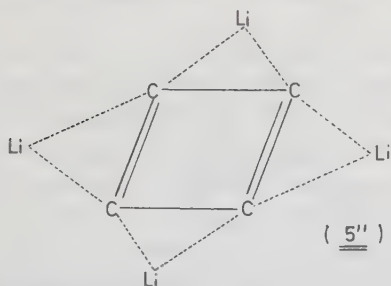
Das Ergebnis der Bestrahlung einer Lösung von Dilithiumacetylen C_2Li_2 in flüssigem Ammoniak war ein neues Produkt, dessen Zusammensetzung aus C_4Li_4 -Einheiten nachgewiesen wurde. Aufgrund theoretischer Überlegungen wurde eine tetraedrische Struktur dieser Verbindung als sehr wahrscheinlich angesehen. Berechnungen wiesen dabei die tetraedrische C_4Li_4 -Einheit, bei der die Lithiumatome über den Flächen des Kohlenstofftetraeders sitzen, im Vergleich zu der Spezies mit den Lithiumatomen an den Ecken des Kohlenstofftetraeders als die bei weitem stabilste Form aus.



Ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen einer solchen Struktur, sei es durch chemische Versuche oder eine Röntgenstrukturanalyse, konnte allerdings nicht erbracht werden. Die Summe aller Ergebnisse wies aber deutlich auf eine Tetralithiumtetrahedranstruktur hin.

Zunächst wurde im Verschwinden der UV-Absorption des C_2Li_2 nach der Bestrahlung und im Ausbleiben der $C\equiv C$ -Dreifachschwingung des C_2Li_2 -Ramanspektrums eine neue Verbindung angedeutet. Die völlig anderen Spektrenbilder der Raman- und IR-Messungen und des ^{13}C -NMR-Spektrums dokumentierten eine neue Verbindung.

Die Einheitlichkeit der Substanz, ihr Aufbau aus äquivalenten Kohlenstoffatomen und damit verbunden ihr hoher Symmetriegrad wurden von der neuen ^{13}C -Resonanz gefordert. Für die Beurteilung der Lage dieses ^{13}C -Resonanzwertes existieren keine direkten Vergleichsdaten. Um die Größenordnung der chemischen Verschiebung der neuen Verbindung C_4Li_4 besser beurteilen zu können, wurde ein Vergleich mit ähnlich gebauten Molekülen, z. B. Bicyclo [n.1.0.] -Kohlenwasserstoffen, angestellt. Der Vergleich zeigt, daß eine olefinische C_4Li_4 -Struktur (5''), die durch theoretische Berechnungen

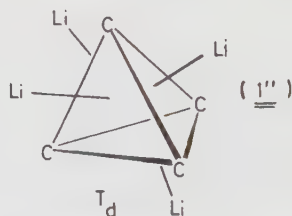
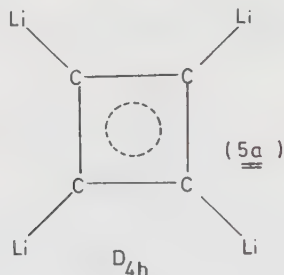


neben (1'') als die stabilste Form ausgewiesen wurde, hier nicht vorliegen dürfte, da olefinische Kohlenstoffe bei wesentlich tieferem Feld erscheinen. Alle weiteren möglichen isomeren C_4Li_4 -Strukturen sind sowohl aus dem gleichen Grund als auch aufgrund theoretischer Rechenergebnisse auszuschließen.

Durch das Ausbleiben einer UV-Absorption der neuen C_4Li_4 -Verbindung wurde dieses Ergebnis bekräftigt. Ebenso fehlten im IR-Spektrum Banden, die von olefinischen Banden herrührten.

Der Vergleich der IR-Banden mit den Ramanschwingungen des C_4Li_4 blieb leider unvollständig, da es nicht gelang, ein eindeutiges und auswertbares

Ramanspektrum zu erstellen. Aus dem gleichen Grund blieb der Aussagewert der gruppentheoretischen Interpretation der Schwingungsspektren für den Fall der T_d -Symmetrie gering, da ein direkter Vergleich nicht möglich war. So darf auch im Übereinstimmen der Zahl der IR-Banden mit den errechneten, erlaubten IR-aktiven Schwingungen des tetraedrischen C_4Li_4 nur ein formales Übereinstimmen gesehen werden, solange es nicht gelingt, ein eindeutiges Ramanspektrum zu erhalten. Ein Vergleich mit anderen, ebenfalls hochsymmetrischen C_nLi_n -Molekülen ($n = 4, 6$) unterschiedlicher Struktur ließ zwar theoretisch weitere Strukturmöglichkeiten für das vorliegende bestrahlte Produkt zu, doch die Lage der IR-Schwingungen und vor allem massenspektroskopische Untersuchungen und Ergebnisse schlossen alle bis auf eine quadratisch planare C_4Li_4 -Struktur (D_{4h}) neben der tetraedrischen (T_d) aus.



Das alleinige Vorliegen von C_4Li_4 -Einheiten konnte mit Hilfe der Felddesorptions-(FD)-Massenspektroskopie gefunden und eindeutig bestätigt werden. Mögliche andere Reaktionsprodukte wurden bei keiner Messung registriert.

Eine Strukturaufklärung der C_4Li_4 -Einheiten sollte zunächst durch eine Röntgenstrukturanalyse erreicht werden. Da es aber nicht gelang, ausreichend große C_4Li_4 -Kristalle zu züchten, scheiterte dieser Versuch, und es konnte lediglich ein mikrokristalliner Charakter der Verbindung durch Debye-Scherrer-Aufnahmen nachgewiesen werden. Eine Indizierung der Reflexe konnte nicht erfolgen, da das C_4Li_4 -Kristallsystem nicht bekannt war.

Durch eine Reihe chemischer Versuche sollten weitere Hinweise auf ein Tetralithiumtetraedran gefunden werden. Bei diesen chemischen Umsetzungen war man bestrebt, durch ^{13}C -Untersuchungen der Reaktionsprodukte oder deren

Bruchstücke Hinweise auf eine tetraedrische C_4Li_4 -Spezies zu finden. Doch auch bei diesen Versuchen mußten viele präparative Fehlschläge in Kauf genommen werden, die fast ausschließlich auf das Fehlen geeigneter Lösungsmittel zurückzuführen waren.

Das gesteckte Ziel dieses Abschnitts, einen eindeutigen Beweis für das Vorliegen einer tetraedrischen C_4Li_4 -Einheit zu finden, konnte nur teilweise erreicht werden. In zwei gelungenen Versuchen wurden sowohl die Reaktivität wie auch Hinweise auf eine tetraedrische C_4Li_4 -Struktur sichtbar. Das Ergebnis des Hydrolyseversuchs, nämlich der nahezu 100 %-ige Zerfall des C_4Li_4 in Acetylen und das Registrieren von acetylenischen Bruchstücken im ^{13}C -NMR-Spektrum bei der Umsetzung des C_4Li_4 mit t-Butylchlorid stellen einen wichtigen, vielleicht sogar eindeutigen Hinweis auf eine Tetrahedranstruktur dar.

Weiter wurde in einer Reihe von Photoreaktionen versucht, ausgehend von unterschiedlich substituiertem Acetylen zu strukturell vergleichbaren Produkten zu gelangen. Dabei wurde die Sonderstellung des Lithiums bei der Stabilisierung von Ringsystemen, wie sie zu Beginn dieser Arbeit diskutiert wurde, nochmals angedeutet. In keinem der durchgeführten Versuche konnte das Entstehen eines neuen Produktes beobachtet werden. Durch das Fehlschlagen dieser Versuche wurde der ungewöhnlich stabilisierende Einfluß des Lithiums auf kleine Ringsysteme, der die Bildung einer relativ stabilen C_4Li_4 -Verbindung ermöglicht, augenscheinlich.

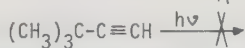
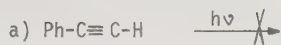
Die Ursachen, daß es nicht gelang, eindeutige Strukturbeweise zu erbringen, lassen sich auf zwei Punkte reduzieren. Einmal war das C_4Li_4 sehr schwer löslich, und für alle Arbeiten standen in brauchbarer Weise lediglich flüssiger Ammoniak bzw. etwas eingeschränkt Dimethylformamid als einzige gefundene Lösungsmittel zur Verfügung. Daneben gelang es nicht, eben aus diesen Lösungsmitteln ausreichend große Kristalle zu züchten, so daß sowohl die Aufnahme eines guten Ramanspektrums (zu starke Fluoreszenz) als auch die Strukturklärung durch eine Röntgenstrukturanalyse scheiterten. Sollte es in späteren Versuchen gelingen, in einem dieser Punkte Verbesserungen zu erzielen, müßte einerseits durch vorliegende IR- und Ramanspektren neben

der gruppentheoretischen Interpretation der Spektren für die entsprechende Symmetrie und andererseits durch Röntgenstrukturuntersuchung ein eindeutiges Ja oder Nein zu einer bis heute nur auf eine Vielzahl von Hinweisen und auf theoretische Ergebnisse gegründete Tetralithiumtetrahedranstruktur möglich sein.

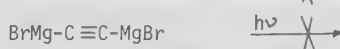
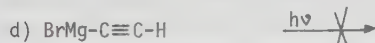
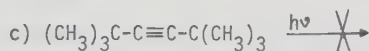
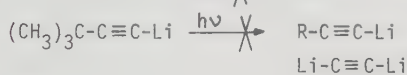
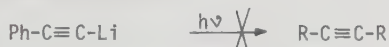
Beobachtungsmethode	C_2Li_2	C_4Li_4
Kristallstruktur durch	-	Debye-Scherrer-Aufnahmen
1H -NMR	-	-
(Reinheitsprüfung)		
IR (cm^{-1})	195, 146	645, 612, 448
Raman (cm^{-1})	1885, 193, 143, 75	schlecht auswertbar
UV (Bereich) (nm)	265 - 280	-
^{13}C -NMR (ppm)	75.0	57.2
7Li -NMR	-	-
Massenspektrometrie m/e	37, 38	75, 76
Analytische Methoden	a) Hydrolyse und	Hydrolyse und Säure-
(Reinheitsprüfung)	Säuretitration	titration
Li-Bestimmung (a), b))	b) Atomabsorption	
C-Bestimmung	ungeeignet	ungeeignet
(Verbrennungsanalyse)		
chemische Versuche		
Hydrolyse	Acetylen (~100 %)	Acetylen (~100 %)
Darstellungsversuche	a) $C_4Li_4 + MgBr_2$	$\rightarrow$
von Derivaten	b) $C_4Li_4 + Cl-SiMe_3$	$\xrightarrow{2}$ $Me_3SiC \equiv Cl$ $Me_3SiC \equiv C-SiMe_3$ (ungeklärt)
	c) $C_4Li_4 + t-BuCl$	$\rightarrow$ $t-Bu-C \equiv C-Li$ $t-Bu-C \equiv C-t-Bu$ $t-Bu-Cl$

Fortsetzung der Tabelle

Darstellungsversuche
weiterer Verbindungen
nach den C_4Li_4 -Synthese-
prinzipien



b) Kreuzungsversuch:



5. Nachtrag

Im Rahmen der Diplomarbeit von W. Neugebauer wurden zwei Monolithiumacetylene anders als in dieser Arbeit beschrieben (Abschnitt 3.2.8) dargestellt. Die ^{13}C -Resonanzen des 1-Lithium-3,3-dimethylbutin und des Lithium-phenylacetylenids wichen deutlich von denen in dieser Arbeit beschriebenen ab. Auch eine Wiederholung dieser Versuche führte zu den selben unterschiedlichen Ergebnissen. Für das Auftreten dieser unterschiedlichen chemischen Verschiebungen konnte noch keine ausreichende Erklärung gefunden werden.

Im Gegensatz zu dem im Abschnitt 3.2.8 beschriebenen Versuch, bei dem in einem nahezu stöchiometrischen Ansatz n-Butyllithium zum entsprechenden Acetylen getropft wurde, verwendete W. Neugebauer einen ca. zweieinhalbfachen Überschuß an Butyllithium, zu dem in einer Portion das jeweilige Acetylen zugegeben wurde. Die anschließend angefertigten ^{13}C -NMR-Spektren erbrachten die folgenden unterschiedlichen Ergebnisse:

$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Li}$ (1) (2)	96.1	64.2	ppm
	(1)	(2)	
	112.1	133.2	ppm (W. Neugebauer)
 $\text{C} \equiv \text{C} - \text{Li}$ (1) (2)	84.2	73.2	ppm
	(1)	(2)	
	114.3	124.5	ppm (W. Neugebauer)
		129.8	

Die Ursache für diese deutlichen Unterschiede, für die zunächst unterschiedliche Spezies angenommen wurden, muß noch in späteren Versuchen untersucht werden.

6. Literaturverzeichnis

- 1) Platon (427 - 347 v. Chr.), Dialog Timaios 30 A, Platon, sämtliche Werke III, Schneider Verlag, Berlin.
- 2) A.T. Balaban, R.O. Davis, F. Harary, H. Hill und R. Westwick, J. Aust. Math. Soc. 11, 207 (1970).
- 3) H.P. Schulz, J. Org. Chem. 30, 1361 (1965) und dort zitierte Literatur.
- 4) M.D. Newton u. J.M. Schulman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 773 (1972).
- 5) R.M. Beesley u. J.F. Thrope, Proc. Chem. Soc. 29, 346 (1913).
- 6) R.M. Beesley u. J.F. Thrope, J. Chem. Soc. 117, 591 (1920).
- 7) General Aniline u. Film Corp., Amer. Pat. 2380896 vom 31.6.1945, C.A. 39, 5193 (1945).
- 8) H.O. Larson u. R.B. Woodward, Chem. Ind., 193 (1959), C.A. 53, 21701 g (1959).
- 9) S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4190 (1965).
- 10) S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 86, 735 (1964).
- 11) S. Masamune, Tetrahedron Letters, 945 (1965).
- 12) E. White, G. Maier, R. Graeve, U. Zirngibl u. E.W. Friend, J. Amer. Chem. Soc. 88, 611 (1966).
- 13) S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 88, 610 (1966).
- 14) R.B. Woodward und R.B. Hoffmann, Angew. Chem. (Engl. Ed.) 8, 781 (1969).
- 15) H.A. Staab, E. Wehinger u. W. Thorwart, Chem. Ber. 105, 2290 (1972).
- 16) S.A. Kandil u. R.E. Dessy, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3027 (1966).
- 17) H.A. Staab u. B. Draeger, Chem. Ber. 105, 2320 (1972).
- 18) E.H. White u. A.F. Sieber, Tetrahedron Letters 28, 2713 (1967).
- 19) H.A. Staab, H. Mach u. E. Wehinger, Tetrahedron Letters, 1465 (1968).
- 20) H.A. Staab u. J. Ipaktschi, Chem. Ber. 104, 1170 (1971).
- 21) B. Bossenbrock u. H. Schachter, J. Amer. Chem. Soc. 89, 711 (1967) und 91, 371 (1969).
- 22) J. Ipaktschi u. H.A. Staab, Tetrahedron Letters, 4403 (1967).
- 23) E. Müller, M. Sauerbier u. J. Heiss, Tetrahedron Letters, 2473 (1966).
- 24) E. Müller, J. Heiss u. M. Sauerbier, Tetrahedron Letters, 1195 (1968).

- 25) H.A. Staab, A. Nissen u. J. Ipaktschi, Angew. Chem. (English Ed.) 7, 226 (1968).
- 26) H.A. Staab, A. Nissen u. J. Ipaktschi, Chem. Ber. 104, 1182 (1971).
- 27) E.L. Bermann, Sir W. Ramsay u. R. Forster Laboratories, University College London, unveröffentlich (1973).
- 28) H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 751 (1973).
- 29) H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 761 (1973).
- 30) F. Sondheimer u. Y. Amiel, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5817 (1957).
F. Sondheimer, Y. Amiel u. R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6263 (1957).
- 31) D.J. Cram u. N.B. Allinger, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2518 (1956).
- 32) M.M. Bursey u. T.A. Elwood, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3812 (1969).
- 33) H. Ona, H. Yamaguchi u. S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7495 (1970).
- 34) M.M. Bursey u. T.A. Elwood, Org. Mass Spectrom. 1, 531 (1968).
- 35) T.A. Elwood u. M.M. Bursey, Org. Mass Spectrom. 1, 537 (1968).
- 36) M.M. Bursey, T.A. Elwood u. P.F. Rogerson, Tetrahedron 25, 605 (1969).
- 37) H.K. Lee, Chem. Abstr. 73, 8734 q (1970).
- 38) L.B. Rodewald u. H.K. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 95, 623 (1973).
- 39) R.F. Peterson (j), R. Baker u. R.L. Wolfgang, Tetrahedron Letters, 4749 (1969).
- 40) P.B. Shevlin u. A.P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 92, 406 (1970).
Korrektur, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5291 (1970).
- 41) H.W. Chang, A. Lautzenheiser u. A.P. Wolf, Tetrahedron Letters 6295 (1966).
- 42) R.J. Buenker u. S.D. Peyerimhoff, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4342 (1969).
- 43) M.P. Cava u. M.J. Mitchel, Cyclobutadien and Related Compounds, Acad. Press, New York (1969).
- 44) G.L. Closs u. V.N.M. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4116 (1966).
- 45) P. Reeves, T. Devon u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5890 (1969).
- 46) P.B. Shevlin u. A.P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4735 (1966).
- 47) G. Maier u. S. Pfriem, Angew. Chem. 90, 551 (1978).

- 48) N.S. Zefirov, A.S. Koz'min u. A.V. Abramcnkov, Russian Chem. Rev. 47, 163 (1978).
- 49) J.F. Liebman u. A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 311 (1976).
- 50) N.C. Baird u. M.J.S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3966 (1967).
- 51) W.J. Hehre u. J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6941 (1975).
- 52) M.J.S. Dewar u. G.J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3255 (1965).
- 53) N.C. Baird u. M.J.S. Dewar, J. Chem. Phys. 50, 1262 (1969).
- 54) N.C. Baird, Tetrahedron 26, 2185 (1970).
- 55) R.J. Buenker u. S.D. Peyerimhoff, J. Chem. Phys. 48, 354 (1968).
- 56) J.H. Schulman u. T.J. Vcnanzi, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4739 (1974).
- 57) F. Klages, Molekül und Gitterstrukturen in stereoskopischer Darstellung, Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1963.
- 58) R.L. Maxwell, S.B. Hendricks u. V.M. Mosley, J. Chem. Phys. 3, 699 (1955).
- 59) J.H. Hiller u. V.R. Saunders, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1283 (1970).
- 60) J.S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4753 (1974).
- 61) F.A. Cotton u. G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3d Ed., Interscience New York, 1972.
- 62) G.C. Pimentel u. R.D. Spratley, Understanding Chemistry, Holden-Day, San Francisco, Calif. 1971.
- 63) E.L. Muetterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, Wiley, New York, S. 346, 1967.
- 64) A.K. Holliday u. A.G. Massey, Chem. Rev. 62, 303 (1962).
- 65) F.A. Cotton, Q. Rev. Chem. Soc. 20, 389 (1966).
- 66) B.R. Penfold, Perspect. Struct. Chem. 2, 31 (1968).
- 67) R.B. King, J. Amer. Chem. Soc. 94, 95 (1972).
- 68) R.B. King, Prog. Inorg. Chem. 15, 287 (1972).
- 69) G. Schmid, Angew. Chem. 90, 417 (1978).
- 70) E.W. Abel, Metallcarbonyle, Quart. Rev. 17, 133 (1963).
- 71) P. Corradini u. A. Sirigu, Ric. Sei. 36, 188 (1966).
- 72) H.C. Wei u. L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1351 (1969).
- 73) H.C. Wei, G.R. Wilkes u. L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4792 (1967).
- 74) R. Morkly, J. Wender, R.A. Friedel, F.A. Cotton u. H.W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6529 (1958).

- 75) D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. 14, 98 (1976).
- 76) P.W. Sutton u. L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 89, 261 (1967).
- 77) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
Erg. Werk zur 8. Auflage, Bd. 6, Teil 2, Verlag Chemie,
Weinheim, 1973.
- 78) G. Pályi, F. Piacenti u. L. Marko, Inorg. Chim. Acta Rev. 4,
109 (1970).
- 79) B.R. Penfold u. H.B. Robinson, Acc. Chem. Res. 6, 73 (1973).
- 80) H. Vahrenkamp, Struct. Bonding 32, 1 (1977).
- 81) R.E. Conner u. K.M. Nicholas, J. Organomet. Chem. 125,
C 45 (1977).
- 82) D.L. Thorn u. R. Hoffmann, Inorg. Chem. Vol. 17, 126 (1978).
- 83) W.G. Sly, J. Amer. Chem. Soc. 81, 18 (1959).
- 84) F.A. Cotton, J.D. Damerson u. B.R. Stults,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 1774 (1976).
- 85) M.D. Rausch, R.M. Tuggle u. D.L. Weaver,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4981 (1970).
- 86) R.M. Tuggle u. D.L. Weaver, Inorg. Chem. 10, 1504 (1971).
- 87) R.M. Tuggle u. D.L. Weaver, Inorg. Chem. 10, 2599 (1971).
- 88) L. Markó u. G. Alasy, Chem. Ber. 96, 955 (1963).
- 89) E. Klumpp, L. Markó u. G. Bor, Chem. Ber. 97, 926 (1964).
- 90) C.H. Wei, L.F. Dahl, Inorg. Chem. 6, 1229 (1967).
- 91) C.E. Strouse u. L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6032 (1971).
- 92) A. Vizi-Orosz, J. Organomet. Chem. 111, 61 (1976).
- 93) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, G. Bor u. G. Natile,
J. Organomet. Chem. 107, 235 (1976).
- 94) G. Schmid, V. Bätzel u. G. Etzrodt, J. Organomet. Chem. 112,
345 (1976).
- 95) G. Schmid u. G. Etzrodt, J. Organomet. Chem. 137, 367 (1977).
- 96) R.S. Gall, C.T.W. Chu u. L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 96,
4019 (1974).
- 97) B.K. Teo, M.B. Hall, R.F. Fenske u. L.F. Dahl,
J. Organomet. Chem. 70, 413 (1974).
- 98) M.B. Hall u. R.F. Fenske, Inorg. Chem. 11, 768 (1972).
- 99) G.L. Simon u. L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2164 (1973).

- 100) R.A. Schunn, C.J. Fritchie u. C.T. Prewitt,
Inorg. Chem. 5, 892 (1966).
- 101) C.H. Wei, G. Wilkes, P.M. Treichel u. L.F. Dahl,
Inorg. Chem. 5, 900 (1966).
- 102) L.F. Dahl, Vortrag, VI Int. Conf. Organomet. Chem.,
Amherst, Mass. USA, August 1973.
- 103) E. Weiss u. E.A.C. Lucken, J. Organomet. Chem. 2, 197 (1964).
- 104) A. Troischose, Nachr. Chem. u. Techn. 18, 127 (1970).
- 105) M. Randić u. Z.B. Maksić, Chem. Rev. 72, 43 (1972).
- 106) H.D. Beckhaus, G. Hellmann u. Ch. Rüdhardt,
Chem. Ber. 111, 72 (1978).
- 107) W.J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom u. J.A. Pople,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4796 (1970).
- 108) J.D. Dill, Vorschlag bei der mündlichen Promotionsprüfung,
Princeton University, Oktober 1975; vorgetragen beim
International Symposium on Strained Rings, Binghampton,
New York, 1977.
- 109) F.A. Cotton, Chemical Applications of Groups Theory,
Sec. Ed., Wiley, New York, 1971.
- 110) J.F. Liebman u. A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 311 (1976).
- 111) M.D. Newton, Strained Organic Molecules in H.F. Schäfer III,
Applications of Electronic Structure Theory, Plenum Press,
New York, 1977.
- 112) A. Baeyer, Chem. Ber. 18, 2269 (1885).
- 113) C.A. Coulson u. W.E. Mofitt, Philos. Mag. 40, 1 (1949).
- 114) A.D. Walsh, Trans, Faraday Soc. 45, 179 (1949).
- 115) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, Wiley, New York, 1968,
Sec. Ed., Wiley, New York, 1976.
- 116) a) P.v.R. Schleyer, J.E. Williams u. K.R. Blanchard,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2377 (1970).
b) S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen,
H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Schaw u. R. Walsh,
Chem. Rev. 69, 279 (1969).
c) S.W. Benson u. H.J. Buss, J. Chem. Phys. 29, 546 (1958).
- 117) J.L. Fränklin, Ind. Eng. Chem. 41, 1070 (1949).

- 118) Z. Maksić, L. Klarinc u. M. Randić, *Theor. Chim. Acta* 4, 273 (1966).
- 119) M. Randić, *Croat. Chim. Acta* 38, 49 (1966).
- 120) J. Miller, *Aust. J. Chem.* 24, 2013 (1971).
- 121) N.C. Baird u. M.J.S. Dewar, *J. Chem. Phys.* 50, 1262 (1969).
- 122) E.M. Engler, J.D. Andose u. P.v.R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 8003 (1973).
- 123) C.Y. Lin u. A. Krantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1111 (1972).
- 124) O.L. Chapman, D.DeLa Cruz, R. Roth u. J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1337 (1973).
- 125) L. Radom u. J.A. Pople, *MTP Int. Rev. Sci* 1, 71 (1972).
- 126) W.A. Lathan, L. Radom, P.C. Hariharan, W.J. Hehre u. J.A. Pople, *Fortschr. Chem. Forsch.* 40, 1 (1973).
- 127) H.J. Schaefer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison Wesley, Reading Massachusetts, 1972.
- 128) P.C. Hariharan u. J.A. Pople, *Chem. Phys. Letters* 16, 217 (1972).
- 129) M.J.S. Dewar u. H.W. Kollmar, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2933 (1975).
- 130) M.J.S. Dewar, *Pure Appl. Chem.* 44, 767 (1975).
- 131) J.S. Binkley, J.A. Pople u. W.J. Hehre, *Chem. Phys. Letters* 36, 1 (1975).
- 132) W.A. Lathan, W.J. Hehre u. J.A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 808 (1971).
- 133) L. Radom, W.A. Lathan, W.J. Hehre u. J.A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5339 (1971).
- 134) W.J. Hunt, P.J. Hay u. W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* 57, 738 (1972).
- 135) J. Haller u. R. Strinivasan, *J. Chem. Phys.* 41, 2745 (1964).
- 136) K.B. Wiberg u. R.A. Fenaglio, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3395 (1968).
- 137) D. Cremer, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 1307 (1977).
- 138) C.E. Blom, P.J. Slingerland u. C. Altona, *Mol. Phys.* 31, 1359 (1976).
- 139) R.C. Lord u. J. Nakagawa, *J. Chem. Phys.* 39, 5951 (1963).
- 140) J.S. Wright u. L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 322 (1972).
- 141) G.A. Segal, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7892 (1974).
- 142) J.M.R. Stone u. J.M. Mills, *Mol. Phys.* 18, 631 (1970).
- 143) M. Meiboom u. L.C. Snyder, *J. Chem. Phys.* 52, 3857 (1970).

- 144) W.J. Hehre, R.J. Stewart u. J.A. Pople,
J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- 145) R. Ditchfield, W.J. Hehre u. J.A. Pople,
J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
- 146) M.C. Böhm u. R. Gleiter, Tetr. Letters, 1179 (1978).
- 147) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 1, 17 (1968).
- 148) G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974).
- 149) R.M. Adams, Ed., Boron, Metalloboron Compounds and Boranes,
Wiley, Interscience, New York, 1964.
- 150) K. Wade, Electron Deficient Compounds, Nelson, London, 1971,
Appleton, New York, 1973.
- 151) H.C. Longuet-Higgins, J. Chim. Phys. 46, 275 (1949).
- 152) a) W.N. Lipscomb, Boron Hydrides, Benjamin, New York, 1963.
b) W.N. Lipscomb, Tetrahedron Lett. 18, 20 (1959).
- 153) E.A. Laws, R.M. Stevens u. W.N. Lipscomb,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 4467 (1972).
- 154) D.S. Marynick u. W.N. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc. 94,
1748 (1972).
- 155) K. Wade, Chem. Commun., 792 (1971).
- 156) a) K. Wade, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976)
b) M. Elian u. R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 365 (1975)
- 157) H.C. Longuet-Higgins, Quart. Rev. 11, 121 (1957).
- 158) G.H. Duffey, J. Chem. Phys. 21, 761 (1953).
- 159) M. Atoji u. W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 6, 547 (1953);
J. Chem. Phys. 21, 172 (1953).
- 160) M. Gorlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).
- 161) J.A. Berson, D.R. Harter, H. Klinger u. P.W. Grubb,
J. Org. Chem. 33, 1669 (1968).
- 162) E. Cinganeck, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1454 (1967).
- 163) G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967) u. dort zitierte Literatur.
- 164) C.H. Bushweller, M. Sharpe u. S.J. Weininger, Tetr. Letters,
453 (1970).
- 165) M. Hanack u. H.-J. Schneider, Angew. Chem. 79, 709 (1967).
- 166) H. Günther, Tetr. Letters, 5173 (1970).
- 167) W.D. Stohrer, Chem. Ber. 73, 21 (1973).

- 168) L. Radom, W.J. Hehre u. J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 93, 289 (1972).
- 169) J.D. Cox u. G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1970.
- 170) D.R. Stull, E.F. Westrum jr. u. G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York (1969).
- 171) G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger u. P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. 90, 306 (1978).
- 172) Die "standard geometrie RHF/STO-3G energy von $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ betrug -162.14597 (E.D. Jemmis, unveröffentlicht) J.D. Dill¹⁰⁸) fand -162.14389 (Hartrees),
- 173) z.B. M. Walczak u. G. Stucky, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5531 (1976).
- 174) W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton u. J.A. Pople, Programm NR 236, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Ind., Angewendet wurde eine "single presission" - Telefunken TR 440 Version des Programms (geschrieben von H.U. Wagner) Konvergenz mit einer "SCF damping routine" (D. Poppinger, nicht veröffentlicht) erreicht.
- 175) J.D. Dill, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley u. J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 99, 6159 (1977).
- 176) E.D. Jemmis, D. Poppinger, P.v.R. Schleyer u. J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 99, 5796 (1977).
- 177) Berechnete monomere Struktur, vgl. Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley, J.A. Pople u. W.L. Jorgensen, Tetr. Letters, 2923 (1976).
- 178) E. Weiss u. G. Hencken, J. Organomet. Chem. 21, 265 (1970).
- 179) P.v.R. Schleyer, Nachr. Chem. Techn. NR 23, 571 (1976).
- 180) H.G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Dekker, New York, 1969.
- 181) J.B. Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, New York (1977).
- 182) V.R. Juza, W. Wehle u. H.U. Schuster, Z. anorg.allgem. Chem. 352, 252 (1967).
- 183) T. Clark, unveröffentlichte Berechnungen.

- 184) T. Clark u. P.v.R. Schleyer, J.C.S. Chem. Comm., 137 (1978).
- 186) W.L. Jorgensen u. M.E. Cournoyer, J. Amer. Chem. Soc. 100, 5278 (1978).
- 187) J.B. Collins, J.D. Dill, E.D. Jemmis, Y. Appeloig, P.v.R. Schleyer, R. Seger u. J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5419 (1976).
- 188) C. Møller u. M.S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 (1934).
- 189) K.N. Campbell u. B.K. Campbell, Chem. Abstr. 35, 5457 (1941).
- 190) W. Oroshnik u. A.D. Mebane, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2062 (1949).
- 191) A.L. Henne u. K.W. Greenlee, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2020 (1943).
- 192) A. Herold, Bull. Soc. Chim. France, 999 (1955).
- 193) H.G. Viehe, Chem. Ber. 92, 1950 (1959).
- 194) R.G. Jones u. H. Gilman, Chem. Rev. 54, 841 (1954).
- 195) W. Schlenk u. J. Holtz, Chem. Ber. 50, 271 (1917).
- 196) K. Ziegler u. H. Colonius, A. 479, 135 (1930).
- 197) G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 91, 879 (1958)
- 198) D.E. Applequist u. D.F. O'Brian, J. Amer. Chem. Soc. 85, 743 (1963).
- 199) H.J.S. Winkler u. H. Winkler, J. Amer. Chem. Soc. 88, 964 (1966).
- 200) G. Wittig, Angew. Chem. 53, 242 (1940).
- 201) H. Gilman u. B.J. Gaj, J. Org. Chem. 22, 1165 (1957).
- 202) H. Gilman u. J.W. Morton, Org. Reactions 3, 286 (1954).
- 203) G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 (1954)
- 204) H. Gilman, P.D. Wilkinson, W.P. Fishel u. C.H. Meyers, J. Amer. Chem. Soc. 45, 150 (1923).
- 205) H.H. Immhofen, H. Pommer u. E.G. Meth, A. 565, 45 (1949).
- 206) K.R. Martin, C.W. Kamienski, M.H. Dellinger u. R.O. Bach, J. Org. Chem. 33, 778 (1968).
- 207) M. Corbellini u. L. Turner, Chem. Abstr. 54, 19250 f (1960); Chim. Ind. 42, 251 (1960).
- 208) W.D. Lehman u. H.R. Schulten, Angew. Chem. 89, 890 (1977).
- 209) F. Johnson u. W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra.
- 210) E. Pretsch, P.D.T. Clerc, J. Seibl u. W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.

- 211) G.C. Lery u. G.L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemistry, Wiley, Inc., New York, 1972.
- 212) eigene Messungen
- 213) D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. II, Organische Verbindungen, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1964.
- 214) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 3. Aufl., Berlin, 1964.
- 215) M. Fieser u. L.F. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Wiley, Inc., Bd. 1 - 5, New York, 1969.
- 216) Original Hanau Quarzlampen GmbH, Bedienungsanleitung für Labortauchlampen, 6, 1974.
- 217) N.J. Turro, Molecular Photochemistry, 2nd Ed., Benjamin, New York - Amsterdam, 1967.
- 218) J.G. Galvert u. N.J. Pitts, Photochemistry, Wiley, New York, 1966.
- 219) Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden von Prof. H. Burzlaff u. E. Wilhelm (Kristallographisches Institut der Universität Erlangen) angefertigt.
- 220) E.W. Della, P.T. Hine u. H.K. Patney, J. Org. Chem. 42, 2940 (1977).
- 221) M. Christl, Chem. Ber. 108, 2781 (1975).
- 222) J.P.C.M. van Dongen, Dissertation, Universität Utrecht, 1974.
- 223) J.R. Ferraro u. J.S. Ziomek, Introductory Group Theory, Plenum Press, New York, 1969.
- 224) S. Bahagavantam u. T. Venkatarayudu, Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Academic Press, New York - London, 1969.
- 225) Die Spektren wurden von H. Schwarz und G. Höhne aufgenommen und interpretiert, Technische Universität Berlin.
- 226) H.D. Beckey u. H.R. Schulten, Angew. Chem. 87, 425 (1975).
- 227) E.W. Müller, Phys. Rev. 102, 614 (1956).
- 228) R. Gomer, J. Chem. Phys. 31, 341 (1959).
- 229) H. Schwarz u. K. Levsen, Nachr. Chem. Techn. 3, 136 (1978).
- 230) F. Borchers, U. Giessmann u. F.W. Röllgen, Org. Mass Spectrom. 12, 539 (1977).
- 231) F.W. Röllgen u. H.R. Schulten, Org. Mass Spectrom. 10, 660 (1975).

- 232) F.W. Röllgen u. H.R. Schulten, Z. Naturforsch. 30a, 1685 (1975).
- 233) F.W. Röllgen, H.J. Heinen u. U. Giessmann, Z. Naturforsch. 31a, 1729 (1976).
- 234) U. Giessmann u. F.W. Röllgen, Org. Mass Spectrom. 11, 1094 (1976).
- 235) H.D. Beckey, Field Ionisation Mass Spectrometry, Pergamon, Oxford, 1971.
- 236) H.R. Schulten, H.D. Beckey, A.J.H. Boerboom u. H.L.C. Meuzelaar, Anal. Chem. 45, 2358 (1973)
- 237) M. Schwarz u. Summa, Nomogramme.
- 238) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse.
- 239) Fiesselman u. Sasse, Chem. Ber. 89, 1789 (1956).
- 240) P. Ivitzky, Bul. Chem. Soc. Chim. 35, 357 (1924).
- 241) L. Skattebøl, E.R.H. Iones u. M.C. Whiting, Org. Synth. 39, 56 (1959).
- 242) E.R.H. Jones, L. Skattebøl u. M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 4765 (1956).
- 243) Lösungsmittelreinigung mit Aluminiumoxid, Woelm-Mitteilungen, AL 7/1 - 3.
- 244) G. Hesse, J. Daniel u. G. Wohlleben, Angew. Chem. 64, 103 (1952).
- 245) M. Fichter, Pharm. Acta Helv. 13, 123 (1938).
- 246) W. Eggersglüss, Organische Peroxide, Weinheim 1951.
- 247) G. Hesse u. H. Schildknecht, Angew. Chem. 67, 737 (1955).
- 248) G. Wohlleben, Angew. Chem. 67, 741 (1955) und 68, 752 (1956).
- 249) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Allgemeine Laboratoriumspraxis, G. Thieme Verl., Stuttgart, 24. Aufl., 1959.
- 250) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Metallorganische Verbindungen, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, 1970.
- 251) M. Fieser u. L.F. Fieser, Reagents for Organic Reactions, Vol. 1, Wiley, New York, S. 86, 1967.
- 252) J.F. Norris u. A.W. Olmsted, Org. Synth. Coll. Vol. I, 138 (1932).
- 253) M. Fieser u. F.L. Fieser, Reagents for Organic Reactions, Vol. 2, Wiley, New York, 1969.
- 254) W.E. Bachmann, J.P. Horwitz u. R.J. Warzynski, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3268 (1953).

- 255) H.H. Rowley, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3305 (1950).
- 256) P.D. Bartlett u. L.J. Posen, J. Amer. Chem. Soc. 64, 543 (1942).
- 257) W.L. Collier u. R.S. Macomber, J. Org. Chem. 38, 1367 (1973).
- 258) R.A. Raphael, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, Butterworths, London, S. 205 (1955).
- 259) A.C. Cope, D. Smith u. R.J. Cotter, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 377 (1963).
- 260) L.F. Fieser, Org. Synth. 46, 46 (1966).
- 261) V. Grignard, Lapayre u. Tcheoufaki, Compt. rend. 187, 517 (1928).
- 262) A. Salkind u. Rosenfeld, Chem. Ber. 57, 1690 (1924)
- 263) H. A. Szymanski u. R.E. Yelin, NMR Band Handbook, S. 293 IFI / Plenum, New York, 1968
- 264) S. Masamune, F. A. Souto-Bachiller T. Machiguchi, J.E. Bertie, J. Amer. Chem. Soc. 100, 4889 (1978) und dort zitierte Literatur

Lebenslauf

Gerhard Rauscher

geboren:	22.10.1945 in Breitenbrunn, Krs. Parsberg
Eltern:	Albert Rauscher und Maria Rauscher, geb. Schöls
Volksschule:	1951 - 1957 in Undorf
Gymnasium:	1957 - 1966 Goethegymnasium Regensburg
Studienbeginn:	Wintersemester 1966/67 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Studienunterbrechung:	Sommersemester 1970
Diplomchemiker-Vorprüfung:	Februar 1971
Diplomchemiker-	
Hauptprüfung:	Juli 1974
Diplomarbeit:	November 1974 - Juli 1975 bei Prof. Dr. G. Hesse
Dissertation:	Januar 1976 - September 1978 bei Prof. Dr. P. v. R. Schleyer

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197